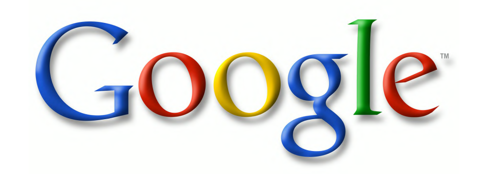
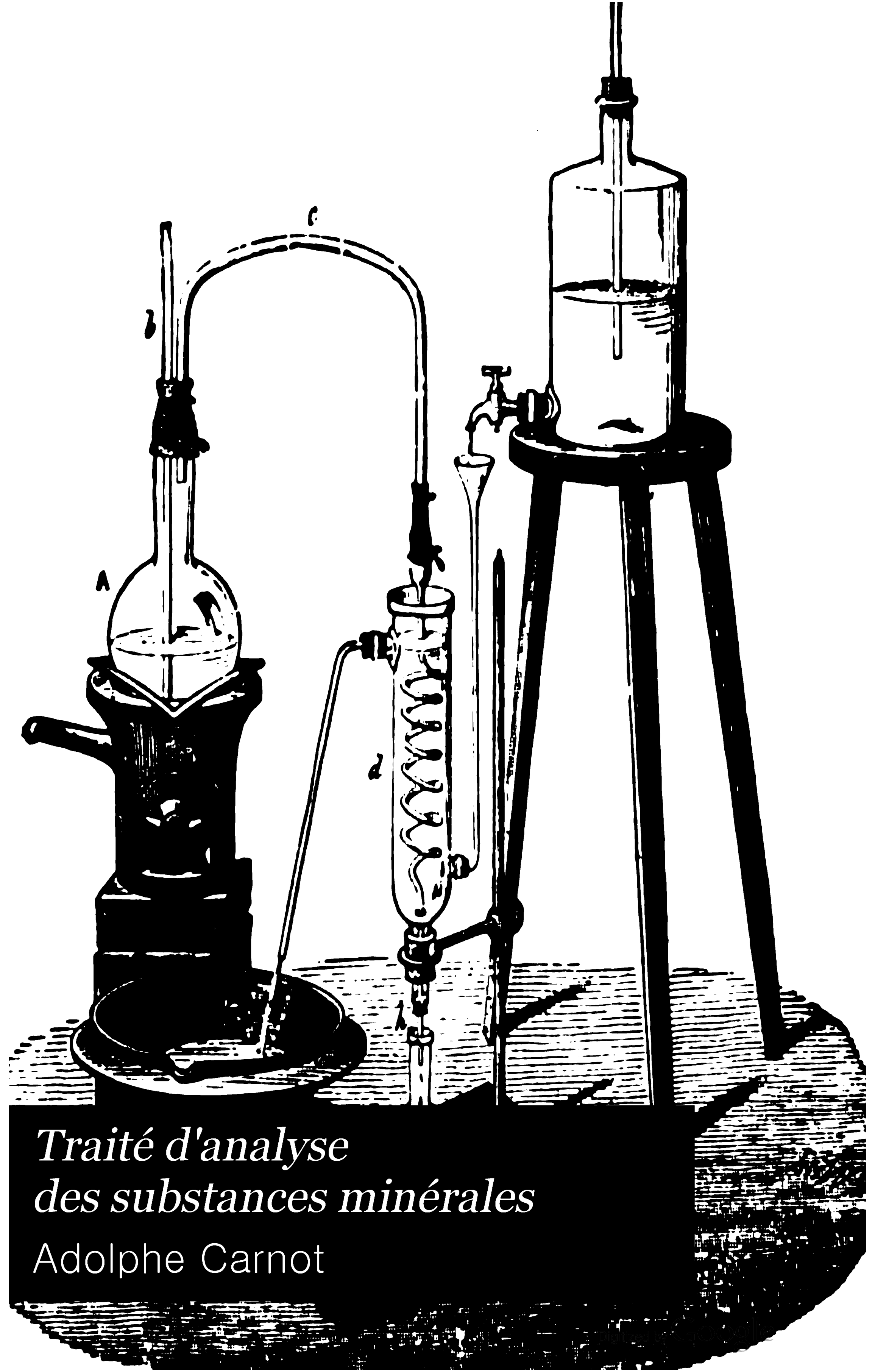



c
b
A
d
h
Traité d'analyse
des substances minérales
Adolphe Carnot


BOOKSELLER
1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE
Digitized by Google



TRAITÉ
D'ANALYSE
DES
SUBSTANCES MINÉRALES

PAR

ADOLPHE CARNOT

MEMBRE DE L'INSTITUT

Inspecteur général des mines, Professeur et Directeur des laboratoires
à l'École supérieure des Mines.

TOME PREMIER

MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE
QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

PARIS

Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES

Quai des Grands-Augustins, 49

1898

TRAITÉ
D'ANALYSE
DES
SUBSTANCES MINÉRALES

TOME PREMIER

MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE

QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

PARIS. — IMP. E. FLAMMARION, RUE RACINE, 26.

TRAITÉ D'ANALYSE DES SUBSTANCES MINÉRALES

PAR

ADOLPHE CARNOT

MEMBRE DE L'INSTITUT

Inspecteur général des mines, Professeur et Directeur des laboratoires
à l'École supérieure des Mines.

TOME PREMIER

MÉTHODES GÉNÉRALES D'ANALYSE

QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

PARIS

Vve Ch. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES MINES
ET DES TÉLÉGRAPHES

Quai des Grands-Augustins, 49

1898

TRAITÉ D'ANALYSE CHIMIQUE

DES SUBSTANCES MINÉRALES

INTRODUCTION

L'Analyse chimique a pour but de déterminer la nature et les proportions relatives des divers éléments qui entrent dans la composition des corps.

Elle s'applique soit à l'examen des substances naturelles, telles que les minéraux, les roches, les eaux, les gaz, les matières d'origine animale ou végétale, soit à l'essai des produits artificiels obtenus dans les laboratoires ou dans les usines.

L'Analyse n'est qu'une branche de la Chimie ; mais elle y occupe une place des plus importantes. La Chimie n'est devenue une véritable science, avec des bases certaines, que du jour où Lavoisier y eut introduit, avec l'usage de la balance, la notion précise de la composition des corps. C'est par l'analyse que l'on a pu découvrir les lois de la combinaison des éléments entre eux, fixer leurs poids atomiques, etc. Les principes mêmes de la science chimique sont donc fondés sur l'analyse.

Elle est peu à peu devenue l'auxiliaire indispensable d'un grand nombre de sciences et d'arts industriels. Sans sortir du domaine des substances minérales, où nous avons l'intention de



nous circonscrire dans cet ouvrage, il est facile de constater qu'elle a fourni leurs premiers fondements à la minéralogie et à la lithologie, qu'elle est nécessaire à l'exploitation des richesses minérales du sol et à leur mise en valeur, que toutes les industries chimiques, la métallurgie, la céramique, la verrerie, la fabrication des ciments et des chaux, etc., lui font constamment appel. Elle fournit les plus utiles renseignements à l'hygiène sur la composition exacte de l'atmosphère et des eaux douces ou minérales, à l'agriculture sur la composition du sol, des végétaux, des engrais, etc. Nous pouvons même ajouter que c'est, très souvent, pour satisfaire aux besoins nouveaux et aux exigences de plus en plus grandes des sciences ou des arts industriels, que les efforts persévérants des chimistes ont abouti à la création de nouvelles méthodes d'analyse, plus exactes ou plus rapides que les anciennes.

L'analyse chimique comprend deux sortes de recherches, les unes ayant pour objet de découvrir la nature des éléments qui composent le corps à examiner, les autres devant conduire à la détermination de la quantité de chacun de ces éléments. Les premières appartiennent à ce qu'on appelle l'*analyse qualitative;* les secondes constituent l'*analyse quantitative*, soit que l'on se propose de connaître les proportions relatives de tous les éléments contenus, soit que l'on veuille seulement déterminer la proportion ou, en d'autres termes, faire le *dosage* de tel ou tel de ces éléments.

Les opérations par lesquelles on est parvenu à caractériser et à doser les différents corps simples dans les matières plus ou moins complexes de la nature ou de l'industrie, sont extrêmement variées, mais peuvent cependant être ramenées à deux types principaux.

Tantôt on soumet la substance à l'action de la chaleur seule; ou bien on combine cette action avec celle de l'air ou de certains gaz ou encore avec l'action de substances destinées à entrer

en fusion avec la matière à essayer. Ce sont les opérations de *voie sèche*.

Tantôt, au contraire, on s'efforce de dissoudre les matières au moyen de réactifs appropriés et de produire ensuite, au sein du liquide, des transformations qui permettent, soit de reconnaître, soit de doser les parties constituantes de la substance. Ces opérations, susceptibles de varier d'une infinité de manières, appartiennent à ce qu'on a nommé la *voie humide*.

La *voie sèche* a longtemps fourni les seuls procédés employés pour déterminer la richesse des minerais. Seule aussi, d'ailleurs, elle méritait alors d'inspirer confiance; car, la composition chimique des substances étant encore totalement inconnue, les réactions chimiques donnant lieu aux hypothèses les plus singulières, on ne pouvait guère ajouter foi qu'aux opérations capables de fournir en nature le métal lui-même ou du moins quelque composé métallique simple, dont l'aspect et le poids fissent connaître sûrement la nature et la quantité approximative du métal.

Dans un grand nombre de cas, les méthodes d'essai des minerais par voie sèche avaient été calquées, en quelque sorte, sur le traitement métallurgique suivi dans les usines et elles fournissaient, en petit, des produits analogues. Cela même leur valait une juste faveur auprès des praticiens; car si elles ne donnaient pas tout à fait la teneur véritable des minerais, elles permettaient de prévoir la proportion de métal utile, qui pouvait en être retirée, et même de se rendre compte de la qualité probable de ce métal. C'étaient là, à vrai dire, de sérieux avantages.

Aussi l'usage des opérations de voie sèche a-t-il été très général et s'est-il même conservé dans plusieurs districts industriels, soit pour fixer le prix d'achat des matières premières, soit pour examiner les produits de la fabrication dans ses différentes périodes.

Il faut d'ailleurs ajouter que ces essais ont l'avantage d'être ordinairement rapides, et qu'ils sont souvent assez simples pour être confiés à des ouvriers dépourvus des connaissances théoriques qui seraient indispensables pour conduire une véritable analyse.

Entre des mains exercées, ils fournissent des résultats d'une assez grande précision pour certains métaux, notamment l'or, l'argent, le mercure; et pour d'autres métaux usuels, tels que le fer, le cuivre, le plomb, l'étain, des résultats encore suffisamment approchés ou du moins présentant des écarts assez réguliers pour que l'on puisse en tenir compte à l'aide de formules connues, si l'on a constaté par des expériences précises les pertes afférentes au mode d'essai employé.

Néanmoins, ces résultats ne suffisent plus aujourd'hui à toutes les exigences de l'industrie. On ne peut plus se contenter, comme autrefois, de connaître, à quelques centièmes près, la quantité de métal utile contenue dans un minerai, une matte ou une scorie.

Le métallurgiste a besoin de savoir avec précision quelles sont les différentes substances qui entrent dans la composition des minerais, des fondants, des combustibles, des matières premières et des produits obtenus dans les phases successives de la fabrication.

La proportion même des éléments nuisibles doit être déterminée avec une exactitude scrupuleuse, surtout lorsque la présence de ces éléments, même en quantités les plus minimes, peut modifier considérablement les propriétés du métal.

Aussi ne peut-on plus se borner aujourd'hui, dans les laboratoires, à déterminer la teneur utile des minerais par la voie sèche et doit-on fréquemment recourir aux opérations de la voie humide, susceptibles de donner, la plupart du temps, des indications beaucoup plus complètes et plus exactes.

Les méthodes de *voie humide*, c'est-à-dire celles qui procèdent par dissolution, ont sur les précédentes l'avantage de permettre d'isoler successivement chacun des éléments qui entrent dans la composition des matières les plus complexes et de les doser avec précision.

Mais elles exigent, du côté de l'opérateur, une connaissance approfondie des réactions chimiques auxquelles il doit faire appel. Il doit savoir la façon dont se conduiront, dans chaque circonstance, les éléments mis en présence, l'influence qu'ils

pourront exercer les uns sur les autres, les propriétés et la composition exacte des produits qui se formeront et qui serviront aux dosages demandés.

Il faut joindre à ces connaissances théoriques une certaine habileté de main, qui est, jusqu'à un certain point, naturelle, mais qui s'acquiert aussi ou se perfectionne par l'habitude.

Il faut, en outre, pour réussir, beaucoup de soin, d'attention et souvent de patience; car bien des opérations de la chimie analytique sont de longue durée et il ne faut pas craindre de les recommencer ou de varier les méthodes, jusqu'à ce que la concordance des résultats ne laisse plus de doute sur l'exactitude des dosages.

Il ne faut d'ailleurs pas considérer les méthodes de voie sèche et de voie humide comme des méthodes exclusives et opposées l'une à l'autre. Les essais par la voie sèche ont souvent recours à des opérations, telles que des dissolutions et évaporations, qui appartiennent à l'autre catégorie. Plus souvent encore et même à tout instant, les analyses par la voie humide empruntent à la voie sèche certaines opérations essentielles, tantôt pour réaliser l'attaque des substances au début de l'analyse, tantôt pour opérer la transformation de composés à séparer les uns des autres, tantôt enfin pour amener l'élément que l'on doit doser à l'état de combinaison définie, desséchée ou calcinée, que l'on puisse porter sur la balance.

Quelle que soit la marche suivie dans une analyse *quantitative*, elle doit toujours aboutir à une opération finale qui a pour but, comme l'indique son nom même, de faire connaître la *quantité* de la substance cherchée. Mais cette détermination peut se faire de plusieurs façons différentes.

Les essais par la voie sèche se terminent invariablement par la *pesée* du produit obtenu.

Les dosages par la voie humide, bien qu'ils s'appliquent à des substances beaucoup plus variées, peuvent aussi, dans la plupart des cas, se résoudre en une détermination du *poids* du corps, qu'on a isolé à la suite de réactions diverses; mais ce corps, au lieu d'être un métal ou un composé métallique

simple, comme cela se présente en général pour la voie sèche, peut aussi être une combinaison plus ou moins complexe de l'élément cherché. Pourvu que cet élément s'y trouve en totalité et que l'on sache dans quelle proportion il y entre, il suffira d'un simple calcul pour trouver le poids de l'élément lui-même d'après celui de son composé.

Le dosage se trouve donc encore réalisé par une *pesée ;* c'est ce qu'on appelle la méthode *gravimétrique* ou *pondérale.*

On arrive au résultat final, soit par une évaporation, soit par une précipitation, par une dessiccation ou une calcination ; ce sont différents procédés de l'*analyse ordinaire par voie humide.*

Ou bien on a recours à un courant électrique pour déterminer le dépôt du métal à peser ; c'est alors une *électrolyse.*

Dans certains cas, les opérations ont pour but de dégager ou d'isoler un gaz et, au lieu d'en prendre le poids, on en mesure le volume, en tenant compte des conditions de pression, de température, d'humidité ; ainsi se font les analyses *gazométriques.*

Enfin, quelquefois, on peut remplacer le dosage pondéral proprement dit par un procédé expéditif, appelé *procédé colorimétrique*, fondé sur ce que certaines substances communiquent au liquide qui les dissout une coloration spéciale, dont l'intensité varie avec la quantité de ces substances.

Mais on peut procéder autrement au dosage de la substance cherchée dans une dissolution. En versant dans celle-ci, progressivement et par petites quantités, un réactif préparé à l'avance à un état de dilution bien déterminé ou, comme on dit, de *titre* exactement connu, on peut provoquer au sein du liquide certaines transformations, dont l'achèvement soit marqué par un phénomène bien apparent, tel qu'un changement brusque de couleur, un commencement de précipitation, etc. D'après la mesure de la quantité de réactif qui a été ajoutée, on calculera celle du corps cherché, sur laquelle s'est accomplie la transformation. Quant à la mesure du réactif, elle sera fournie par une simple lecture de volume, faite sur la burette

graduée où il était contenu. Cette méthode est appelée *méthode volumétrique* ou *méthode des liqueurs titrées.*

Elle peut être employée dans un très grand nombre de cas et mérite souvent d'être préférée à la méthode pondérale.

Elle est, en effet, la plupart du temps, d'une exécution beaucoup plus rapide, souvent aussi plus facile, parfois d'une plus grande exactitude ; elle permet assez souvent de déterminer l'un des éléments d'un mélange, sans séparation préalable; enfin, elle donne le moyen de résoudre certaines questions qui échappent à l'analyse pondérale, notamment beaucoup de celles qui se rapportent à l'état de saturation des acides ou des bases, à l'état d'oxydation ou de chloruration des éléments, etc.

Aussi, l'emploi des liqueurs titrées a-t-il mérité une faveur assez générale; il est à recommander principalement dans les usines, où l'on a souvent besoin d'obtenir un résultat en très peu de temps, et dans les laboratoires spéciaux où l'on doit effectuer très fréquemment des dosages de même espèce. On a alors un petit nombre de liqueurs titrées, préparées pour les essais, et on peut les exécuter promptement.

Il n'en est pas toujours et partout de même. Dans les laboratoires où se présente une grande variété d'analyses, la préparation et la vérification du titre des liqueurs, qui se modifie plus ou moins rapidement, peuvent occasionner de grandes pertes de temps. En outre, il y a quelques chances d'erreur particulières à ce procédé, si l'on n'a pas réalisé, dans des essais comparatifs, une parfaite identité des conditions où se produisent les réactions : température, degré d'acidité, dilution des liqueurs, etc. D'autres fois, la présence d'un élément qu'on ne soupçonne pas ou qu'on ne peut séparer aisément, peut troubler le dosage de tel autre élément, qui, par la même méthode, se ferait bien en l'absence du premier. Notons enfin que, malgré les progrès accomplis depuis quelques années, les procédés volumétriques ne peuvent encore aborder certains dosages ou n'y aboutissent qu'au prix de complications et de détours qui leur font perdre tout avantage.

En résumé, les deux modes de dosage, pondéral et volumétrique, doivent être cultivés ensemble ; il faut demander à chacun les services qu'il est le mieux en état de rendre, suivant les circonstances.

On possède déjà un certain nombre d'ouvrages, dont quelques-uns d'une très grande valeur, qui traitent, les uns de l'analyse qualitative, les autres de l'analyse quantitative. Plusieurs n'exposent que les dosages gravimétriques, d'autres se cantonnent dans l'emploi des liqueurs titrées; d'autres encore sont consacrés exclusivement aux essais par la voie sèche. Nous nous proposons, au contraire, de réunir dans ce traité les différentes méthodes d'essai qui peuvent concourir, soit à la recherche qualitative, soit au dosage des divers éléments.

Nous exposerons d'abord, avec quelque détail, les différentes méthodes de *recherches qualitatives*.

Les unes sont essentiellement des méthodes de voie sèche et fournissent, par des opérations assez simples et sur une très petite quantité de matière, de précieux renseignements sur la nature des éléments contenus.

Elles sont caractérisées par les appareils dont elles font usage: le *chalumeau*, la *lampe à gaz*, le *spectroscope* (chapitres I, II, III).

Les autres sont des méthodes de voie humide, qui débutent toujours par une dissolution de la matière à essayer.

Quelquefois, on n'y emploie, comme dans les opérations précédentes, qu'une quantité minime de la matière et on observe, à l'aide du microscope, les réactions produites, les précipitations et surtout les cristallisations. C'est la *méthode microchimique*. Cette méthode, de date récente, n'a guère été mise en pratique jusqu'ici que par les minéralogistes ou les pétrographes; elle mérite de se répandre davantage, mais surtout comme moyen de caractériser des composés assez simples (chapitre IV).

Lorsqu'il s'agit de substances très complexes et qu'il faut opérer des séparations véritables pour arriver à caractériser tous

les éléments avec certitude, il faut avoir recours aux méthodes d'*analyse qualitative par voie humide* proprement dite; on consacre alors aux différents essais une quantité un peu notable de la matière à analyser et on applique une marche systématique pour reconnaître tous les éléments contenus. Tel est l'objet du chapitre V de cet ouvrage.

A la suite des recherches systématiques, on trouvera une sorte de tableau, où ont été résumées les principales réactions, que l'on peut mettre en jeu pour s'assurer de la nature de chacun des éléments isolés, métal ou métalloïde (chapitre VI).

Un chapitre spécial (nº VII), placé entre les recherches qualitatives et les opérations de l'analyse quantitative, fait connaître les *réactifs* à employer pour les unes ou pour les autres, leur mode de préparation, la manière de reconnaître leurs impuretés et les moyens de les éliminer, s'il y a lieu.

Pour les *analyses quantitatives*, nous appellerons tout d'abord l'attention sur l'importance des *opérations préliminaires*, en particulier sur la prise d'essai, sur le triage d'un échantillon pur, lorsqu'il s'agit de recherches scientifiques, sur la préparation d'un échantillon moyen, si l'on s'occupe de matières premières ou de produits intéressant l'industrie ou le commerce. Puis nous indiquerons les précautions à prendre pour réduire la matière en parcelles suffisamment fines; pour la dessécher au point convenable; pour peser avec exactitude la portion destinée à l'essai (chapitre VIII).

Nous nous occuperons ensuite des *opérations de voie sèche*, des moyens de chauffage, des fourneaux et des vases à employer, enfin, de la conduite des opérations : la calcination, le grillage, la réduction, la sulfuration, la distillation, enfin la fusion avec intervention de réactifs oxydants, de réducteurs et de fondants de natures diverses (chapitre IX).

En ce qui concerne les *opérations de voie humide*, nous aurons à nous arrêter sur l'action des dissolvants et les vases à employer, sur la dissolution directe et la dissolution après désagrégation par différents réactifs, sur l'évaporation et la distillation, sur la précipitation, la décantation du liquide, la

filtration, le lavage des précipités, leur dessiccation ou leur calcination en vue de la pesée finale (chapitre X).

Le chapitre relatif à l'*électrolyse* résumera les notions pratiquement utiles sur la production du courant électrique, sur les électrodes, sur la mesure et le réglage de l'intensité du courant, sur la production des dépôts métalliques (chapitre XI).

Dans le chapitre des *méthodes volumétriques*, nous aurons à exposer sous quelles conditions le dosage pondéral peut être remplacé par la lecture du volume d'une *solution titrée*, comment les solutions de ce genre doivent être préparées, quels instruments on emploie pour déterminer exactement leur volume; enfin nous indiquerons le principe et le mode d'application des différentes méthodes par saturation, par oxydation et réduction ou par précipitation (chapitre XII).

Nous complèterons l'exposé des méthodes de dosage par voie humide, en faisant connaître les différentes manières dont on peut effectuer les *essais colorimétriques*, soit avec de simples flacons ou éprouvettes calibrées, soit avec des appareils spéciaux appelés colorimètres, destinés à faciliter la comparaison et l'identification des teintes (chapitre XIII).

Un dernier chapitre sera réservé à l'*analyse des gaz*. Nous aurons à décrire les appareils usités pour la prise d'essai des gaz dans les différentes circonstances où elle se présente, les appareils employés pour leur conservation et pour leur manipulation, les procédés de recherche et de dosage des gaz les plus répandus ou les plus importants pour l'hygiène ou pour l'industrie; à cette occasion, nous donnerons quelques détails sur la disposition et le mode d'emploi des appareils qui sont aujourd'hui le plus usités dans les laboratoires, les usines ou les mines pour l'analyse gazométrique (chapitre XIV).

La convenance de réunir dans un seul chapitre tout ce qui concerne les gaz nous a conduit à aborder, par exception, dès le premier volume de cet ouvrage, l'analyse quantitative des mélanges gazeux ; mais c'est dans les volumes suivants que se trouveront exposées toutes les méthodes d'analyse quantitative pour les substances solides ou liquides.

Nous y ferons l'étude, au point de vue analytique, des différents corps simples et de leurs composés les plus importants; nous exposerons, pour chacun d'eux, les réactions de voie sèche et de voie humide qui peuvent servir à les reconnaître; nous décrirons leurs différents modes de dosage.

Nous insisterons sur les moyens par lesquels on réussit à les séparer les uns des autres; enfin, passant en revue les principales substances qui contiennent ces corps, minéraux, roches ou produits de l'industrie, nous donnerons des exemples d'analyses complètes ou d'essais partiels, assez variés pour pouvoir être appliqués sans peine aux autres substances plus ou moins analogues, dont il serait trop long de décrire séparément l'analyse.

Tel est le plan général de cet ouvrage.

Paris, le 27 janvier 1898.

A. CARNOT.

PREMIÈRE PARTIE

MÉTHODES GÉNÉRALES
DE RECHERCHES QUALITATIVES

CHAPITRE PREMIER

ESSAIS AU CHALUMEAU

§ 1.

Le chalumeau est le premier instrument qui ait été employé aux recherches pyrognostiques sur les substances minérales; il se recommande d'ailleurs par des qualités de divers genres.

Dans un laboratoire, il fournit rapidement de très utiles indications sur la nature des éléments qui constituent une substance minérale à reconnaître; il permet d'obtenir en un point donné une température extrêmement élevée et d'y produire des effets de fusion, de volatilisation, d'oxydation, de réduction, qui souvent suffisent à caractériser nettement un corps. Dans certains cas, particulièrement pour les substances très complexes, ses indications ne sont pas tout à fait concluantes et devront être contrôlées par la voie humide;

d'autres fois, au contraire, il servira lui-même au contrôle des opérations de voie humide, lorsque celles-ci laisseront place au doute; la vérification par des procédés très différents est évidemment une garantie des plus précieuses.

Le chalumeau est très facilement transportable avec le matériel nécessaire pour en tirer tout le parti possible; c'est là un avantage important pour les voyageurs, qui n'ont pas sous la main un laboratoire d'analyse, tels que géologues, ingénieurs, etc.

Lorsqu'il s'agit de minéraux isolés, déjà connus et décrits dans les ouvrages de minéralogie, ses indications rapidement obtenues, jointes à l'aspect de la matière et à quelques caractères spéciaux, tels que la dureté, le poids spécifique, la fusibilité, permettent le plus souvent de déterminer en peu d'instants l'espèce minérale avec une certitude complète. On peut donc dire que le chalumeau est l'un des instruments indispensables au minéralogiste.

Si l'on a affaire à des substances minérales inconnues, dont on se propose de faire l'analyse, les renseignements qu'il peut fournir sont de telle importance, que l'on doit recommander aux élèves de se familiariser, dès l'abord, avec ce procédé de recherche.

Nous éviterons néanmoins d'exagérer les qualités de cet instrument jusqu'à conseiller son emploi comme moyen de détermination quantitative de certains métaux. Les manipulations deviennent, en effet, tellement délicates, lorsqu'on opère sur de très petites quantités de minerai, que le chalumeau peut à peine fournir des résultats suffisamment approchés, même entre des mains très exercées, et pour les dosages d'or et d'argent, qui sont les plus faciles à exécuter. Nous pensons que son véritable rôle doit être circonscrit dans les recherches qualitatives et que, dans ces limites, il peut rendre les plus grands services pour la détermination simple et rapide des divers éléments contenus dans un mélange ou une combinaison plus ou moins complexe; nous présenterons une suite méthodique des essais à effectuer pour atteindre ce résultat.

HISTORIQUE

Le chalumeau a été emprunté par la science aux arts industriels, où il servait depuis longtemps pour le soudage des métaux; les petites pièces à souder étant disposées sur un morceau de charbon de bois avec les portions d'alliage fusible destinées à les réunir, on les chauffait en y dirigeant la flamme d'une lampe à huile au moyen du jet d'air produit par le chalumeau. L'instrument consistait en un simple tube de laiton, légèrement conique et recourbé vers son extrémité la plus étroite, qui devait fournir le jet d'air, tandis que la plus large devait se placer entre les lèvres.

Anton von Swab, conseiller des mines en Suède, paraît avoir été le premier, en 1738, à se servir du chalumeau pour l'essai des minéraux; après lui Cronstedt (1758), Engelstrœm (1770), Bergman (1779) et de Saussure firent faire des progrès successifs à la nouvelle méthode. Gahn, collaborateur de Bergman, acquit une très grande habileté au chalumeau, mais ne publia pas ses découvertes. Berzélius les ayant connues et ayant à son tour perfectionné les procédés d'essai, donna au monde savant son traité devenu célèbre (*De l'emploi du chalumeau en chimie et en minéralogie*, 1821 et 1828. — Traduction française par F. Fresnel, 1842). Après Berzélius, il faut citer surtout Le Baillif, Smithson, Turner, von Kobell, Terreil, Harkort et Plattner, comme ayant fait faire de nouveaux progrès à la méthode du chalumeau. Les deux derniers, et surtout Plattner, arrivèrent à exécuter des essais quantitatifs pour l'argent, le cuivre, le plomb, le bismuth, l'étain, le nickel et le cobalt. Le traité de Berzélius a été repris et développé par Plattner (1834, 1846 et 1853), dont l'ouvrage est classique en Allemagne, par Richter et par Cornwall (1), très consulté en Amérique, où l'usage du chalumeau s'est beaucoup répandu.

(1) *Manuel d'analyse qualitative et quantitative au chalumeau*, par H.-B. Cornwall, — traduction française par J. Thoulet, 1874. Dunod, éditeur, Paris.

CHALUMEAU

Le chalumeau, tel qu'il a été employé depuis Gahn et Berzélius, sauf quelques perfectionnements de détail, se compose :

1° D'un tube A (fig. 1) en laiton ou en maillechort, légèrement conique, de 20 centimètres environ de longueur, muni

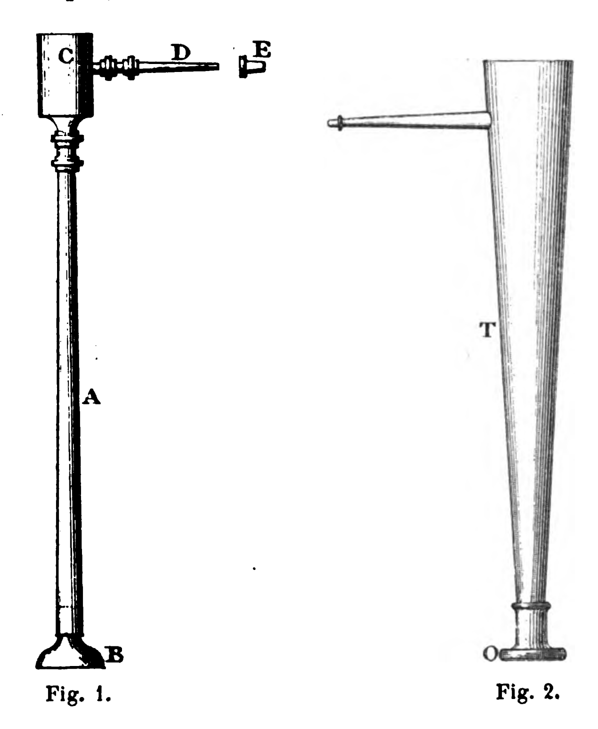


Fig. 1. Fig. 2.

à sa partie la plus large d'une embouchure B en corne ou en os, que l'on appuie sur les lèvres entr'ouvertes, de manière à pouvoir souffler sans fatigue;

2° D'un réservoir cylindrique C également en laiton, destiné à retenir l'humidité de l'air venant de la bouche;

3° D'un petit tube conique D fixé latéralement au réservoir et à angle droit sur le tube principal; ce tube, de 5 à 7 centimètres de longueur, se termine par un petit ajutage conique E en cuivre rouge ou en platine, dont l'orifice est assez étroit

pour ne dépenser qu'une faible quantité d'air et l'envoyer sous la forme d'un jet rapide et très fin. On a souvent deux ajutages, l'un de 4/10 de millimètre, l'autre de 5/10, selon qu'on veut avoir une flamme plus ou moins puissante.

Un autre chalumeau, très simple et très peu coûteux, que l'on met souvent entre les mains des commençants, consiste en un tube de fer-blanc verni T (fig. 2), dont le diamètre va en augmentant depuis l'embouchure en corne O, jusqu'à l'extrémité opposée; près de celle-ci, latéralement, est adapté un ajutage en cuivre, percé d'un trou assez fin, par lequel se produit le jet d'air.

Afin de rendre l'instrument encore plus facile à transporter en voyage ou en excursion, Mitscherlich a imaginé de composer le chalumeau de deux pièces cylindriques, qui peuvent s'emboîter l'une dans l'autre et se visser, de manière à ne plus former qu'un cylindre assez court pour être mis dans la poche. Le petit tube avec ajutage se fixe lui-même à l'intérieur de la portion cylindrique la plus mince, tandis que le réservoir à humidité se place dans l'embouchure; celle-ci est plaquée d'argent, le reste est en laiton ou en maillechort.

On prend assez aisément l'habitude de souffler régulièrement dans l'embouchure du chalumeau appliquée sur les lèvres; il faut, pour cela, s'emplir la bouche d'air, de manière que les joues soient bien gonflées, puis, lançant cet air dans l'embouchure de l'instrument à l'aide d'une contraction naturelle des muscles, respirer en même temps par le nez, à la manière ordinaire. Un simple mouvement d'arrière-gorge, effectué pendant une expiration, suffira pour renouveler facilement la provision d'air épuisée.

Avec un peu d'exercice, on s'habitue rapidement à envoyer un filet d'air continu dans le chalumeau pendant plusieurs minutes et à produire une flamme soutenue et régulière.

On a cependant, pour éviter cet apprentissage ou cette fatigue, construit des appareils, où l'on est dispensé de souffler avec la bouche; l'air est fourni par une poire en caoutchouc avec soupapes; il se rend par un tuyau de caoutchouc à un

réservoir, d'où sort un tube à ajutage fin fixé sur un support. Une main servant à manœuvrer la poire, l'autre reste disponible pour tenir l'essai.

Ces conditions peuvent être réalisées par des dispositions variées. Il importe seulement de s'habituer à envoyer l'air régulièrement par la pression des doigts, en donnant au jet l'intensité convenable. Mais l'appareil avec ses supports, son réservoir, etc., est moins portatif et moins sûr pour les opérations délicates que le chalumeau à bouche; aussi ce dernier conserve-t-il encore la préférence générale.

FLAMME

La flamme employée pour les essais au chalumeau peut être la flamme éclairante d'un petit bec de gaz ou celle d'une lampe à pétrole ou à alcool saturé de térébenthine. On emploie fréquemment, en Allemagne et en Amérique, celle d'une lampe à huile fixée sur un pied facilement démontable, qui n'est autre que la lampe proposée par Berzélius. Sans entrer dans la description de cette lampe, il suffira de faire remarquer que le porte-mèche est allongé et coupé obliquement, de façon que la flamme puisse être dirigée de haut en bas par le jet d'air du chalumeau.

Le plus ordinairement, en France, on se sert de la flamme d'une bougie, qui a l'avantage d'être très facile à transporter et de se trouver à peu près partout où l'on peut avoir à se servir du chalumeau.

On maintient la mèche de la bougie, et par conséquent la flamme, à une hauteur constante et commode pour l'opérateur au moyen d'un porte-bougie à ressort. Cet accessoire présente malheureusement quelques inconvénients dans la pratique : il refroidit la flamme en s'emparant d'une partie de la chaleur développée par la combustion, le laiton s'échauffe et provoque la fusion de la stéarine, qui coule entre la bougie et l'instrument, s'y solidifie par le refroidissement et empêche ensuite le ressort d'agir.

La flamme est produite par la décomposition et la combustion du corps gras, liquide dans la lampe à huile ou à pétrole, chauffé jusqu'à fusion dans la bougie et qui monte dans la mèche par capillarité.

Pour bien se servir du chalumeau, il faut connaître la constitution de la flamme. Nous prendrons pour exemple celle d'une bougie (fig. 3).

Au premier examen on reconnaît qu'elle présente des parties très inégalement éclairantes et de teintes très diverses. Vers le centre de la flamme, autour et au-dessus de la mèche, on remarque un cône sombre *a* entouré et surmonté d'une partie très lumineuse *r*, qui est elle-même enveloppée d'une sorte de gaine mince et peu éclairante *o*; cette gaine, qui se prolonge un peu au-dessus de la zone lumineuse et l'entoure sur les côtés, fait place, à la base, à une flamme bleue assez courte, en forme de calotte sphérique *b*.

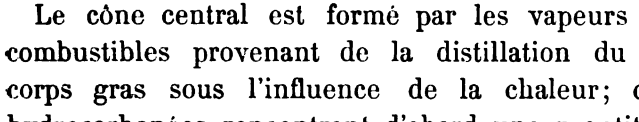


Fig. 3.

Le cône central est formé par les vapeurs combustibles provenant de la distillation du corps gras sous l'influence de la chaleur; ces vapeurs hydrocarbonées rencontrant d'abord une quantité d'oxygène insuffisante pour la combustion complète, se brûlent partiellement et laissent en suspension des particules de carbone; celles-ci deviennent incandescentes et donnent beaucoup d'éclat à la zone qui entoure le noyau sombre; elles achèvent de se brûler au contact d'une plus grande quantité d'air et les produits de cette combustion, mêlés à ceux qui viennent de la partie brillante, forment l'enveloppe conique et peu lumineuse de la flamme tout entière.

Cette enveloppe peu éclairante est, au contraire, la partie la plus chaude de la flamme, malgré le rayonnement extérieur, parce qu'elle profite de toute la chaleur développée par la combustion complète des éléments de l'hydrocarbure, tandis que, dans la zone brillante, le carbone est encore très

incomplètement transformé en anhydride carbonique. Quant au cône central obscur, c'est la portion de la flamme qui se trouve à la température la plus basse.

Si l'on coupe la flamme par quelques fils d'amiante ou de toute autre substance mauvaise conductrice de la chaleur, on les voit prendre beaucoup plus d'éclat sur les bords de la flamme que dans la partie lumineuse et surtout dans la partie obscure.

On peut faire la même observation avec une toile métallique assez fine, placée de manière à couper la flamme horizontalement. On a fait des expériences plus précises en se servant d'une toile incombustible percée d'un trou, qu'on plaçait dans l'axe de la flamme et à quelques millimètres au-dessus de la mèche; de cette façon, on a pu introduire dans le noyau obscur un petit thermomètre ou des substances assez volatiles et constater que la température y est remarquablement basse.

En résumé, dans une flamme où la vapeur combustible est entourée par l'air, la température et le pouvoir oxydant vont en augmentant de l'intérieur à l'extérieur : le centre *a* est réducteur et relativement froid; le cône brillant *r* est encore réducteur et beaucoup plus chaud; l'enveloppe conique *o* peu lumineuse est encore plus chaude, mais douée de propriétés oxydantes. Quant à la petite zone bleue *b* de la base, elle a aussi une température assez élevée, mais elle possède des propriétés plutôt réductives qu'oxydantes.

En employant le chalumeau, on modifie aussitôt la flamme : la combustion s'active, la température des différentes zones s'élève et l'on peut en obtenir des effets plus énergiques; d'ailleurs, on varie ces effets en plaçant l'instrument plus ou moins loin de la flamme et donnant au jet d'air plus ou moins de vitesse.

Si, après avoir incliné la mèche d'un côté, on place le chalumeau du côté opposé, l'ajutage un peu en dehors de la flamme et qu'on souffle modérément, la flamme se couche, mais en conservant une assez grande longueur et la même

constitution par zones concentriques (fig. 4). On a donc, à l'extrémité du cône lumineux, une région *r* douée de propriétés réductives et dont la température est en même temps très élevée, parce qu'elle est enveloppée par la gaine extérieure, qui est la plus chaude ; c'est le point choisi pour produire les effets de réduction énergiques ; on a ainsi ce qu'on appelle la

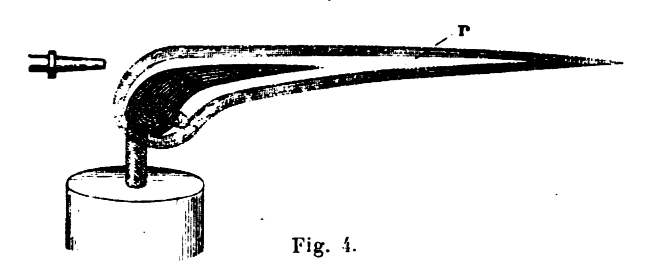


Fig. 4.

flamme de réduction ou le *feu réducteur*, désigné souvent par les initiales F. R. Plus rarement, on se sert de la flamme bleue de la base, dont les effets réducteurs sont moins prononcés.

Si l'on place l'ajutage du chalumeau à l'intérieur de la flamme, près de la mèche recourbée, et si l'on souffle de

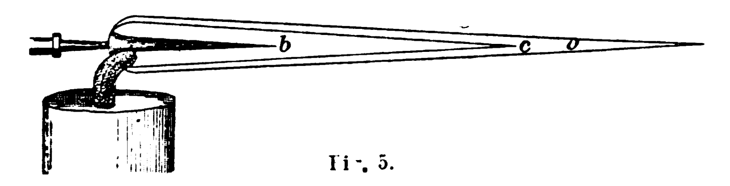


Fig. 5.

manière à produire un jet d'air très vif, le diamètre de la flamme diminue beaucoup (fig. 5) ; le mélange des gaz combustibles et de l'air se fait plus rapidement, la combustion devient plus active, la température plus élevée. Tout autour du jet d'air comburant, il se produit une flamme bleue *b*, dans laquelle le principe oxydant domine. Autour et au delà de ce cône bleu très aigu, on aperçoit une enveloppe conique d'un bleu pâle, où s'achève la combustion. La partie la plus chaude de la flamme se trouve précisément à l'extrémité de la pointe bleue (*c*).

La température décroît très rapidement, lorsqu'on se rapproche du chalumeau en partant du point *c*; elle décroît aussi, mais plus lentement, lorsqu'on s'en éloigne jusqu'à la pointe visible de la flamme.

On se sert de la pointe bleue du dard pour produire les effets calorifiques et oxydants les plus énergiques, et de la partie *o* située au delà de la pointe bleue pour avoir, aussi sûrement que possible, une flamme purement oxydante, lorsqu'il n'est pas nécessaire d'arriver à une aussi haute température. C'est la *flamme oxydante* ou le *feu oxydant* que l'on désigne par les lettres F. O.

Pour s'exercer à produire l'une ou l'autre des deux flammes dans les meilleures conditions, on se sert avantageusement des oxydes de cuivre et de manganèse ou de l'anhydride molybdique, préalablement dissous dans une perle de borax fondue à l'extrémité du fil de platine.

En détachant la perle verte de cuivre et la chauffant sur le charbon à la F. R., on doit réduire le cuivre à l'état de petit bouton métallique, tandis que la perle devient incolore. Une perle de nickel sera également décolorée dans les mêmes conditions avec formation de très petits grains métalliques, qui se rassemblent sur les bords du verre.

L'oxyde de manganèse forme, lorsqu'on le dissout à la F. O. dans le borax, une perle d'un rouge améthyste, s'il y en a peu, noire et opaque s'il y en a une quantité un peu grande; en la chauffant dans la F. R. on réduira le manganèse à l'état de protoxyde et la perle deviendra presque incolore. La transformation sera d'autant plus rapide qu'on aura mieux obtenu la F. R.

L'anydride molybdique, chauffé avec le borax, donne très facilement une perle brune par suite d'une réduction partielle à l'état de bioxyde de molybdène; il faut la chauffer dans la F. O. à trois ou quatre millimètres au delà de la pointe bleue pour obtenir un verre transparent jaune, qui devient incolore à froid. A l'extrémité de la pointe bleue, la perle passe très facilement au brun et même au brun foncé au bout de quelque

temps; il suffit d'une bande jaune dans la F. O. pour produire la coloration brune.

Il convient de s'exercer jusqu'à ce qu'on arrive à produire une perle jaune à très faible distance de la pointe bleue.

On peut d'ailleurs s'assurer si l'on obtient une température assez élevée, en plaçant au même endroit l'extrémité d'un fil de platine de $0^{mm},1$ de diamètre, pliée à angle droit, de manière à se tenir juste dans l'axe du dard. Il doit se former très vite un globule fondu d'autant plus gros que l'on aura produit une flamme plus puissante.

SUPPORTS

Pour soumettre une parcelle de la substance à essayer à l'action de la flamme ou à celle du dard du chalumeau, il faut la placer sur un corps capable de la supporter sans fondre ou entraver l'essai. Les supports, dont on se sert le plus communément, sont le *fil de platine*, la *lame* ou la *cuiller de platine*, la *pince à bouts de platine*, les petites *coupelles en terre de pipe*, le *charbon* naturel ou obtenu par moulage, enfin les *tubes de verre*, dont les uns sont fermés à un bout et les autres ouverts aux deux bouts.

Fil de platine. — Le *fil de platine*, dont Gahn le premier fit usage comme support, a de $0^{mm},3$ à $0^{mm},4$ d'épaisseur. Il peut être conservé enroulé sur un bouchon. On le coupe en morceaux de 8 à 9 centimètres de longueur et l'on fait un crochet ou un anneau à chaque extrémité (fig. 6).

Fig. 6.

Souvent aussi on se sert de morceaux plus courts, de 5 à 6 centimètres de longueur, qu'on tient à la main par l'intermédiaire d'un bouchon ou d'un porte-goupille (fig. 7) dans lequel on l'a encastré solidement par un bout, tandis que l'autre a été recourbé en boucle. Dans cette boucle en forme d'anneau ou de crochet, on fait fondre le borax ou le sel de

phosphore, pour en former une perle où l'on incorporera ensuite la substance à étudier; dans d'autres cas, on y chauffe cette substance seule, afin d'examiner si elle donne une coloration à la flamme. On nettoie aisément le crochet ou la boucle de platine en enlevant la perle et chauffant ensuite le fil dans un petit tube à essai avec de l'acide chlorhydrique, ou le trempant dans l'acide sulfurique concentré après l'avoir porté au rouge.

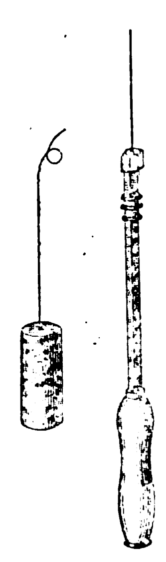


Fig. 7.

Lame et cuiller de platine. — La *feuille de platine*, sous forme d'une lame de 0m,015 sur 0m,006 environ, sert principalement à fondre, avec du carbonate de sodium, certaines substances qui peuvent le colorer, par exemple le chrome ou le manganèse, dont on cherche à vérifier la présence.

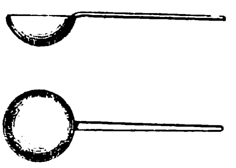


Fig. 8.

La *cuiller de platine* (fig. 8), de 0m,010 à 0m,012 de diamètre, est employée surtout aux fusions avec le nitre ou avec le bisulfate de potassium. Wollaston lui a avantageusement substitué la lame de platine, plus facile à nettoyer.

Pince. — La *pince à bouts de platine* (fig. 9), dont les branches F font ressort et pressent d'elles-mêmes le fragment à essayer, sont d'un emploi fréquent pour les essais minéralogiques; elle sert à examiner le degré de fusibilité des minéraux, dont un fragment mince, pris entre les deux bouts de platine, est exposé à la flamme du chalumeau. On observe si la fusion a lieu facilement ou s'il faut, au contraire, recourir à la partie la plus chaude du dard; si l'effet de fusion se fait sentir sur toute

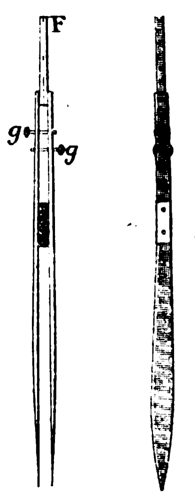


Fig. 9.

l'épaisseur du fragment ou seulement sur ses bords les plus minces ou si les bords tranchants restent eux-mêmes complètement inaltérés. On compare la fusibilité de la matière à celle d'une série de substances connues, prises en fragments d'épaisseur analogue, notamment à six minéraux types, dont Von Kobell a formé son échelle de fusibilité (page 60).

La pince à bouts de platine peut également servir à étudier la coloration donnée à la flamme du chalumeau par les fragments essayés.

Il importe d'observer que le platine peut être rapidement détérioré par le contact de métaux fondus ou d'autres substances auxquelles il pourrait se combiner : soufre, phosphore, arsenic, antimoine... En présence de semblables substances, et surtout dans les essais de réduction, il ne faut employer aucun des instruments en platine.

Coupelles en argile. — Les *coupelles en argile réfractaire* se fabriquent à la main en écrasant une petite boulette d'argile molle entre un pilon en bois de buis ou en ivoire, que l'on a par avance lubréfié d'huile, et un moule, également huilé, sur lequel on a placé une bande mince de papier destinée à faciliter l'extraction de la coupelle. Lorsqu'on a pressé, en faisant tourner le pilon autour de son axe, pour donner à l'argile une épaisseur suffisamment faible et uniforme, on enlève les bavures et, en tirant sur la bande de papier, on fait sortir la coupelle.

Un autre procédé, plus rapide pour faire de petites coupelles en argile réfractaire, consiste à étaler la pâte molle d'argile sur une feuille de papier, à la recouvrir d'une seconde feuille et, tandis qu'elle est encore humide, à découper au moyen d'un emporte-pièce une série de petites rondelles de 8 à 10 millimètres de diamètre; on les presse un peu avec le doigt pour les rendre légèrement concaves, on laisse sécher et on fait disparaître le papier par un grillage à l'air au rouge (fig. 10).

Fig. 10.

Les coupelles sont employées pour soumettre les corps à

l'action des fondants vitreux; ces derniers, qui sur d'autres supports conservent la forme d'une perle, s'étendent au contraire sur ceux-ci en couches d'une grande surface et mettent ainsi les réactions plus en évidence. Les teintes communiquées aux fondants par les oxydes métalliques s'y trouvent malheureusement assez affaiblies.

Tablettes en plâtre. — L'usage de ces tablettes a été recommandé, il y a quelques années, par le Dr Haanel (*Transactions de la Société royale du Canada*), dans le but de faire apparaître sur un fond blanc la couleur des iodures, qui se verrait mal sur un support en charbon.

Elles sont préparées en faisant, avec du plâtre de Paris et de l'eau, une pâte claire fluide, qui est coulée sur une surface unie, une lame de verre, par exemple, préalablement huilée pour empêcher l'adhérence du plâtre. En cinq minutes, la pâte fait prise et, avant qu'elle soit dure, on la divise avec un canif ou une spatule en tablettes de 10 centimètres sur 3, qu'on retouche au besoin avec les doigts, puis on laisse sécher à l'air et on termine en cuisant dans un fourneau à moufle ou tout autre four où l'on peut chauffer progressivement jusqu'au rouge.

Charbon. — Le *charbon* est souvent employé comme support à raison des qualités qu'il possède : infusibilité, porosité, inaltérabilité par les métaux et autres substances nuisibles au platine, faible conductibilité pour la chaleur, permettant d'obtenir une température plus élevée, enfin combustibilité, permettant d'accroître encore la température et de produire des effets de réduction, qu'on met en jeu dans un grand nombre de cas.

On se sert de charbon de bois fait avec des bois légers, comme le pin, le saule, le tilleul, l'aulne, le buis. Le charbon de sapin, sujet à pétiller, doit être rejeté; on devra rejeter également les charbons provenant de bois durs : hêtre, chêne, laissant après combustion des cendres ferrugineuses ou manganésifères trop abondantes.

A défaut de bon charbon naturel, on fabrique des prismes semblables avec du poussier de charbon de finesse moyenne, agglutiné au moyen d'amidon; on trouve d'ailleurs aussi dans le commerce ce charbon artificiel.

On fait, dans un mortier en porcelaine, avec une partie d'amidon et six parties d'eau tiède, une pâte homogène, à laquelle on ajoute le charbon par portions successives, en triturant avec le pilon, et ensuite dans les mains, jusqu'à ce que la matière soit ferme, mais encore plastique et homogène; on moule cette pâte en forme de prismes, que l'on fait sécher graduellement et que l'on calcine en vase couvert jusqu'au rouge sombre. Le moule consiste en un cadre de bois formé de quatre pièces, que l'on réunit au moyen d'une bande de laiton serrée par une vis.

La pâte de charbon y est comprimée au moyen d'une pièce de bois épaisse et entre deux feuilles de papier pour faciliter le démoulage.

Pour certains usages spéciaux, on peut fabriquer des coupelles ou des creusets en charbon, en opérant avec la pâte de charbon à peu près comme nous l'avons dit plus haut pour la pâte d'argile réfractaire.

Le même prisme de charbon peut servir à plusieurs opérations, en ayant soin d'enlever, pour un nouvel essai, les dépôts laissés par l'essai précédent au moyen d'une lime ou d'une râpe.

Tubes de verre. — On se sert fréquemment de petits tubes de verre pour des opérations qui n'exigent pas une température trop élevée, capable de produire le ramollissement et la fusion du verre. Ces tubes sont de petit diamètre et ouverts aux deux extrémités ou fermés à l'une des extrémités et ouverts à l'autre; on les désigne sous les noms de *tubes ouverts* et *tubes fermés*.

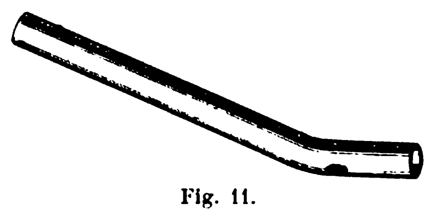


Fig. 11.

Un *tube ouvert* (fig. 11) peut avoir une longueur de 10 à 20 centimètres et un diamètre de $0^m,006$; il est coudé près de l'une des extrémités sous un angle obtus, ainsi que l'a souvent conseillé Berzélius, et peut ainsi retenir le petit fragment de substance à essayer que l'on y a déposé, la petite branche étant tenue horizontale, tandis que la longue branche est inclinée.

Lorsqu'on chauffe l'essai soit à la flamme libre de la lampe à alcool, soit au moyen du chalumeau dont le dard peut être dirigé dans la petite branche du tube, il se produit un tirage vers la longue branche inclinée ; la matière chauffée se grille au contact de l'air sans cesse renouvelé et les produits volatils se dirigent vers la longue branche ; les gaz sortent et peuvent être constatés à l'odeur, comme l'anhydride sulfureux, ou par un réactif, comme l'anhydride carbonique ; dans certains cas, ils attaquent le verre, comme l'acide fluorhydrique ; les vapeurs condensables se déposent à l'intérieur du tube, comme l'anhydride arsénieux, etc.

Après avoir servi, le tube peut être coupé au moyen d'un trait de lime au-dessus de la place où l'essai a été chauffé et où il s'est souvent incrusté. On le nettoie, on le coude de nouveau et on le met de côté pour d'autres essais, tant que sa longueur est suffisante. Il peut servir ensuite à la rigueur comme tube fermé.

Les *tubes fermés* (fig. 12), de $0^m,004$ à $0^m,006$ de diamètre et 7 à 8 centimètres de longueur, s'obtiennent aisément en partant d'un tube ouvert. Un tube de longueur double, fondu en son milieu par un trait de chalumeau, fournit à la fois deux tubes fermés ; mais il faut que l'extrémité fermée ne soit pas trop épaisse, par accumulation du verre fondu, parce que le tube se casserait lorsqu'il serait chauffé brusquement. Pour éviter cet inconvénient, on devra chauffer jusqu'à demi-fusion l'extrémité bouchée, puis souffler

Fig. 12.

avec précaution par l'ouverture, de façon que le verre prenne la forme d'une petite sphère présentant partout la même épaisseur.

Les tubes fermés sont généralement employés toutes les fois que l'on veut observer les effets de la chaleur sans intervention de l'air. C'est pour ce motif qu'ils doivent être suffisamment étroits pour empêcher la rentrée de l'air pendant la durée de l'opération. On se sert quelquefois aussi, dans le même but, de petits tubes renflés ou matras (fig. 13) lorsque l'opération doit être faite à température peu élevée.

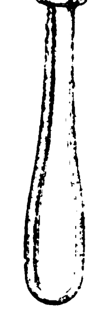


Fig. 13.

La substance à essayer est introduite en petite quantité au fond du tube soit sous la forme d'un ou de quelques fragments, soit en poudre que l'on fait glisser au moyen d'une petite rigole, formée en pliant en deux une étroite bandelette de papier lisse : on évite ainsi qu'il reste de la poudre adhérente aux parois. Le tube ou le matras est alors chauffé sur la flamme de l'alcool; on le tient droit ou incliné, mais de préférence dans cette dernière position, surtout si l'effet de la chaleur n'est pas immédiat, parce qu'on évite ainsi l'échauffement des parties supérieures du tube, où pourront s'effectuer les condensations de matières volatiles.

INSTRUMENTS

Outre le chalumeau et les supports, on emploie pour les opérations de voie sèche quelques instruments spéciaux :

Les *fraises à charbon* (fig. 14), destinées à creuser des trous dans les supports en charbon, présentent deux ou quatre ciseaux convexes qui se croisent au même point. L'instrument d'acier porte un manche en bois. Pour s'en servir, on le place normalement à la face du charbon et on le fait tourner sur son axe, alternativement dans les deux sens, en appuyant modérément.

Une *râpe* est employée pour façonner les prismes de charbon

ou pour les nettoyer quand ils ont servi. Des *limes*, ronde, demi-ronde, plate et triangulaire, de dimensions diverses, sont utiles pour différents usages. Il en est de même d'un *couteau*,

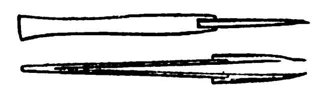


Fig. 15.

de *ciseaux* et de *brucelles* en laiton (fig. 15) pour saisir de petits objets, que l'on prendrait difficilement entre les doigts.

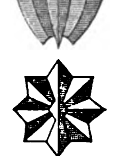


Fig. 14.

Des pinces coupantes ou *cisailles* (fig. 16) servent à détacher des échantillons de minéraux, sans les endommager, les petits éclats que l'on soumettra aux essais.

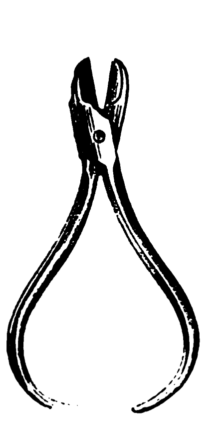


Fig. 16.

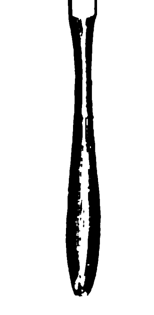


Fig. 17.

Un *petit marteau* (fig. 17) en bon acier trempé avec paume rectangulaire d'un côté, tranchant émoussé de l'autre, sert à écraser, sur l'*enclume* ou *tas* (fig. 18) en acier poli, les minéraux durs ou les scories et à aplatir les boutons métalliques. Pour empêcher les fragments d'être projetés au dehors, on place souvent sur l'enclume un petit anneau de fer, de laiton ou de caoutchouc, de quelques millimètres d'épaisseur, ou bien on fait un petit anneau de linge ou de papier.

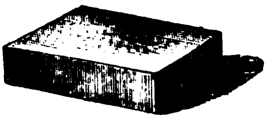


Fig. 18.

Le *mortier d'Abich* (fig. 19) est fréquemment employé pour pulvériser les matières très dures. Il se compose de trois pièces : un plateau circulaire P avec cavité cylindrique, de 5 à 6 millimètres de profondeur, formant enclume; un cylindre creux ou manchon M, de 24 millimètres de diamètre, qui pénètre dans cette cavité; enfin un cylindre massif en acier C, de 18 millimètres de diamètre, remplissant exactement le creux du précédent et portant une tête arrondie T sur laquelle on peut frapper avec un gros marteau. La matière à pulvériser est mise à l'intérieur du manchon, placé dans la cavité de l'enclume : on introduit le cylindre plein, on l'enfonce à la main, et quand il est arrêté au contact de la matière, on y donne plusieurs coups de marteau, tout en maintenant bien solidement avec les doigts le manchon sur l'enclume. En retirant ensuite successivement les deux cylindres, on trouve la matière réduite en poudre assez fine pour être porphyrisée au mortier d'agate.

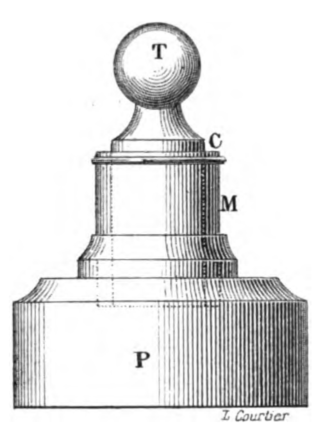
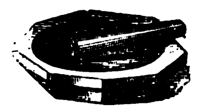


Fig. 19.

Si le chimiste n'a pas de mortier d'Abich, il pourra le remplacer par le tas en acier poli, un petit cylindre d'acier de 1 centimètre de diamètre et 4 à 5 centimètres de longueur et un tube de caoutchouc à parois épaisses, de 2 centimètres environ de hauteur, dans lequel le cylindre d'acier passe presque à frottement. La matière étant placée sur le tas, à l'intérieur du tube de caoutchouc, on y fait descendre le cylindre et on frappe au marteau; les fragments sont bien retenus par le caoutchouc.


Fig. 20.

Le *mortier d'agate* et le *pilon d'agate* (fig. 20), que l'on emmanche souvent dans un gros bouchon de liège ou dans du bois, afin de pouvoir mieux appuyer, sont toujours nécessaires pour obtenir une poudre très fine.

On utilisera un *barreau aimanté* (fig. 21), soit pour retirer les parcelles de fer d'une poudre à examiner, soit pour rechercher si la réduction sur le charbon a donné une poudre magnétique. On peut employer une barre carrée ou un aimant en fer-à-cheval.

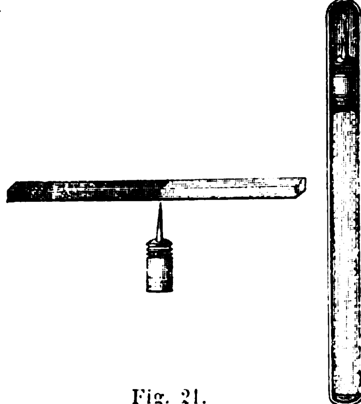


Fig. 21.

Une bonne *loupe*, à deux lentilles égales et pouvant aisément se superposer (fig. 22), servira dans un grand nombre d'occasions.

Quelques *verres de montre* nos 26 et 28 sont utiles pour contenir les matières à essayer, lorsqu'elles sont pulvérisées, ainsi que les réactifs à employer.

On se sert, pour examiner la coloration des flammes, de *verres colorés*, destinés à intercepter les rayons de teintes différentes ; les verres les plus usités sont surtout les verres *bleus*, colorés par l'oxyde de cobalt ; on emploie un verre *violet* coloré par l'oxyde de manganèse, un verre *rouge* par l'oxyde de cuivre, un verre *vert* par le protoxyde de fer ou l'oxyde de cuivre.

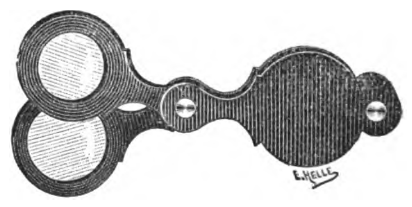


Fig. 22.

Un *petit spectroscope de poche* à fente mobile, qu'on trouve aujourd'hui dans le commerce à des prix très modérés, est souvent utile pour l'examen rapide des spectres des métaux alcalins et alcalino-terreux.

RÉACTIFS

A) *Fondants acides.*

Les réactifs usuels des opérations au chalumeau sont :

1° Le *borax* ou biborate de sodium hydraté, $B^4O^7Na^2 + 10H^2O$. Ce sel est employé soit à l'état d'hydrate, tel que le livre le commerce sous le nom de borax raffiné, soit à l'état de sel fondu ou simplement fritté et pulvérisé, lorsqu'on veut éviter le bouillonnement qui se produit pendant la fusion du sel hydraté. On le conserve en poudre fine dans un vase fermé à l'émeri. On vérifie que le borax fondu sur le fil de platine donne une perle qui n'est colorée ni dans la flamme oxydante, ni dans la flamme réductive.

Sa dissolution dans l'eau, légèrement acidifiée par l'acide azotique, ne doit produire aucun précipité par le nitrate de baryum ou par le nitrate d'argent; elle ne doit aussi donner aucun trouble par le carbonate de sodium. — Si le sel est impur, on pourra le purifier par cristallisation et lavage des cristaux à froid.

Le borax fond aisément et, contenant de l'acide borique libre en outre du borate de sodium, il tend à former avec les oxydes des sels doubles, généralement assez fluides, restant souvent limpides après refroidissement et diversement colorés selon les oxydes métalliques qui leur ont donné naissance. Ce réactif est très fréquemment employé pour reconnaître les métaux, à cause de la coloration souvent très nette que donnent de petites quantités d'oxydes soit, dans la F. O., soit dans la F. R.

L'*anhydride borique* B^2O^3 est parfois employé au lieu et place du borax; il a aussi quelques usages spéciaux pour la recherche de l'acide phosphorique, la découverte de petites quantités de cuivre en présence de beaucoup de plomb, etc.

Il se trouve dans le commerce assez pur et exempt de soude; on le conserve fondu et grossièrement pulvérisé dans un flacon bien bouché.

2° Le *sel de phosphore* (orthophosphate de sodium et d'ammonium, phosphate ammoniaco-sodique) $PO^4HNaAzH^4 + 4H^2O$. — Ce sel est en poudre cristalline et se conserve dans un flacon ou une boite en bois. Chauffé sur le fil de platine, il bouillonne en dégageant son eau et son amoniaque et laissant du métaphosphate de sodium PO^3Na, qui fond en une perle transparente et incolore à chaud et à froid. Assez souvent on le fait fondre à l'avance et on le divise en petits fragments pour le conserver dans un flacon.

Il renferme quelquefois du chlorure de sodium, qui fait obstacle à la transparence de la perle. On le reconnaît assez bien en chauffant avec de l'oxyde de cuivre, qui donne alors, dans la F. O., une coloration bleue pourprée, due au chlorure de cuivre. On le purifie par dissolution dans un peu d'eau bouillante et cristallisation.

Le sel de phosphore, perdant son eau et son ammoniaque par l'action de la chaleur, prend une réaction acide et tend à dissoudre divers oxydes métalliques en formant des phosphates doubles, souvent bien fluides, qui se montrent plus ou moins transparents et colorés. L'action est donc analogue à celle du borax; mais les colorations des verres formés par les oxydes métalliques sont parfois différentes.

On peut aussi se servir du sel de phosphore, après fusion, c'est-à-dire du métaphosphate de sodium, comme réactif acide, pour décomposer les fluorures et reconnaître le fluor.

3° Le *bisulfate de potassium*, SO^4KH, se prépare facilement en chauffant dans un creuset de porcelaine une partie d'acide sulfurique pur avec deux parties (en poids) de sulfate de potassium pur, en cristaux grossièrement concassés; lorsque le mélange est bien limpide, on laisse refroidir, on casse le creuset pour retirer le sel blanc, qu'on pulvérise et conserve dans un flacon bouché à l'émeri.

On l'emploie, comme réactif acide, pour décomposer par fusion les silicates et découvrir les acides titanique, tantalique et tungstique. Il sert également pour la recherche de l'acide

azotique, de l'acide borique, du fluor, du chlore, du brome et de l'iode, enfin de la lithine et de presque tous les acides, d'une façon générale

B) *Oxydants.*

4° Le *nitre*, AzO^3K, se trouve pur dans le commerce ou se purifie aisément s'il contient des chlorures, des sulfates ou des sels de sodium en dissolvant le sel dans un peu d'eau bouillante, filtrant aussitôt et laissant refroidir. On met à part les premiers cristaux formés, on sèche et on garde le sel dans un flacon ou une boîte de bois.

Il sert de réactif oxydant, soit seul, soit avec la soude, et détermine, dans certains cas, la transformation en sels fusibles et solubles, comme cela arrive pour le chrome et le manganèse, par exemple.

C) *Fondants basiques.*

5° Le *carbonate de sodium*, CO^3Na^2, qu'on a coutume de désigner, par abréviation, sous le simple nom de *soude*, se trouve aujourd'hui dans le commerce à un état de grande pureté, préparé au moyen du bicarbonate d'ammonium. On peut employer le bicarbonate de sodium ou le carbonate neutre obtenu par calcination très modérée du bicarbonate en couche peu épaisse.

Il importe que ce réactif ne renferme pas de chlorure et surtout pas de sulfate. On vérifie que sa dissolution dans l'eau, acidulée par l'acide azotique, n'est troublée ni par l'azotate de baryum ni par l'azotate d'argent.

Au chalumeau même, on peut constater s'il renferme tant soit peu de sulfate en en fondant une certaine quantité mêlée à une petite portion de borax à la F. R. sur le charbon, où il ne doit pas pénétrer; on laisse refroidir, on enlève la matière fondue, on la place sur une lame d'argent ou sur une pièce d'argent brillante et on mouille avec quelques gouttes d'eau.

L'argent reste blanc et brillant s'il n'y avait pas de sulfate; dans le cas contraire, il est taché en jaune, en brun ou en noir par l'eau contenant du sulfure de sodium, qui provient de la réduction du sulfate sur le charbon.

La soude pure (carbonate de sodium) est employée pour la recherche du soufre, quel que soit son état de combinaison; elle sert aussi à la recherche de divers métaux en facilitant la réduction des oxydes mis en liberté. Elle favorise la fusion des silicates et leur décomposition.

D) *Réducteurs.*

6° L'*oxalate neutre de potassium* $C^2O^4K^2$ peut être employé pour les réductions sur le charbon. On s'en sert aussi pour la recherche de l'arsenic, à cause de la propriété qu'il possède de dégager de l'oxyde de carbone pur lorsqu'il se décompose au rouge naissant.

7° Le *cyanure de potassium* KCAz est spécialement employé comme réducteur; il produit des effets plus énergiques que la soude et même que l'oxalate de potassium sur le charbon. Il renferme souvent du cyanate de potassium, mais la présence de ce sel n'est pas nuisible.

E) *Réactifs spéciaux.*

L'*azotate de cobalt* Az^2O^6Co, sous forme de solution assez étendue (au dixième, par exemple), sert à caractériser quelques terres et oxydes métalliques qui, imprégnés d'une goutte de la solution et chauffés au rouge dans la F.O., prennent des colorations spéciales et facilement reconnaissables. Il n'en faut employer qu'une ou deux gouttes, que l'on prend avec une baguette de verre, un fil de platine recourbé ou un petit tube effilé, dont on se sert comme d'une pipette en bouchant l'ouverture supérieure avec le doigt et laissant tomber la goutte sur l'oxyde à essayer.

L'azotate de cobalt doit être pur, exempt de nickel et sur-

tout de soude ou de potasse, qui pourraient faciliter la fusion de la terre à essayer.

L'*hyposulfite de sodium* $S^2O^3Na^2 + 5H^2O$ transforme par voie sèche les oxydes métalliques en sulfures; il convertit, en partie du moins, les cyanures et ferrocyanures en sulfocyanures, facilement reconnaissables par le sel ferrique.

Le *spath fluor* (fluorure de calcium) $CaFl^2$ est employé avec le bisulfate de potassium pour la recherche de l'acide borique et pour celle de la lithine; sa propriété de former, avec les sulfates de calcium, de baryum et de strontium, des composés fusibles, l'a fait employer autrefois pour constater la présence de ces sulfates.

La *silice* pure SiO^2 ou le *quartz hyalin* finement porphyrisé sert, avec la soude, à reconnaître la présence de l'acide sulfurique et celle de l'acide phosphorique.

Le *sel ammoniac* (chlorure d'ammonium) AzH^4Cl peut remplacer l'acide chlorhydrique pour les essais de coloration des flammes.

Le *gypse* (sulfate de calcium hydraté) $SO^4Ca. + 2H^2O$, chauffé avec les silicates, favorise leur décomposition et permet de mieux apercevoir les colorations données à la flamme par les alcalis de ces silicates.

On peut se servir dans le même but du *chlorure de calcium* $CaCl^2$, mais sa facile déliquescence rend son emploi moins commode.

Le *sulfate de fer anhydre* SO^4Fe est principalement employé, concurremment avec le sel de phosphore, pour constater avec netteté la présence du niobium, du tungstène, du titane et de l'antimoine, à cause de la coloration rouge de sang que prennent alors les perles qui contiennent un de ces métaux.

L'*oxyde de cuivre* CuO, obtenu par décomposition de l'acétate de cuivre sous l'action de la chaleur, est utilisé pour reconnaître la présence de petites quantités de chlore, de brome ou d'iode par la coloration donnée à la flamme oxydante.

L'*argent* en lame est employé pour reconnaître les composés du soufre après leur réduction par la soude et le charbon.

L'*étain* en feuilles minces, dont on coupe de très petits fragments pour une opération, sert à produire certains effets de réduction dans les perles vitreuses que l'on obtient au chalumeau; en chauffant peu de temps à la F. R. avec un de ces petits fragments, on peut ramener divers oxydes métalliques à l'état d'oxydes inférieurs, fournissant des colorations plus nettes que les oxydes eux-mêmes. Il ne faut pas trop prolonger l'opération pour ne pas réduire les oxydes à l'état métallique.

Le *plomb* pauvre ou la *litharge* sont utiles pour passer à la coupellation les minéraux aurifères et argentifères. Les coupelles seront formées de *cendres d'os*, que l'on comprimera fortement à l'aide du pilon d'agate dans un trou assez profond creusé dans le charbon.

L'*or* est employé en feuilles minces ou en petits boutons dans le but de rassembler dans un petit grain d'alliage certains métaux, comme le cuivre et le nickel, que l'on cherche à réduire dans la F. R.

Le *sodium* sert quelquefois à découvrir la présence du phosphore; il se garde dans l'huile de naphte; au moment de s'en servir, on le sort avec des ciseaux, on en coupe un petit fragment et on l'essuie avec du papier à filtre.

Le *magnésium* en feuilles ou en fils, facile à conserver en flacon fermé, est souvent substitué au sodium.

Ajoutons enfin, pour achever la nomenclature des réactifs employés dans les recherches faites avec le chalumeau, les papiers réactifs et les acides ou sels, que l'on utilise à l'état de dissolutions pour certaines opérations de voie humide.

Les *papiers réactifs* sont :

1° Le *papier de tournesol bleu*, que l'on achète ou que l'on prépare soi-même en trempant dans la teinture de tournesol du papier à filtre, coupé en bandes assez étroites (à 1 centi-

mètre de largeur), qu'on laisse ensuite sécher suspendues à des fils, à l'abri de la lumière et de la poussière.

2° Le *papier de tournesol rouge* est obtenu de la même façon dans une solution de tournesol qu'on a fait virer au rouge par la moindre quantité possible d'acide sulfurique étendu, afin de ne pas diminuer sa sensibilité par un excès d'acide.

3° Le *papier de curcuma* est préparé d'une façon toute semblable avec la teinture alcoolique de racine de curcuma. Il est moins sensible que le précédent pour les solutions ou les vapeurs alcalines, mais son changement de couleur, du jaune au brun, caractérise bien les liquides basiques (alcalis, terres alcalines, leurs sulfures et leurs carbonates) et sert aussi d'indice très sensible à la présence de l'acide borique.

4° Le *papier de georgine* se prépare en trempant les bandelettes de papier dans la teinture alcoolique ou aqueuse assez concentrée des pétales violets du *georgina purpurea*. Le papier garde après dessiccation une couleur d'un bleu violet, qui passe au rouge sous l'action des acides et au vert sous l'action des alcalis étendus, avec une sensibilité égale pour les uns et les autres. Les alcalis trop concentrés le colorent en jaune. Ce papier, bien préparé, peut donc remplacer tous les autres pour la recherche des acides et des alcalis.

Les différents papiers réactifs doivent être conservés à l'abri des vapeurs de laboratoire et aussi à l'abri de la lumière, soit dans des flacons opaques, soit dans des boîtes fermées.

Les *réactifs dissous* sont les réactifs ordinaires de la voie humide ; nous nous bornerons à citer ceux qui sont le plus communément employés dans les opérations complémentaires des essais au chalumeau :

Acide sulfurique,
Acide azotique,
Acide chlorhydrique,
Acide oxalique,

Ammoniaque,
Carbonate d'ammonium,
Sulfure d'ammonium,
Molybdate d'ammonium,
Azotate d'argent,
Solution alcoolique saturée d'iode.

On doit les conserver dans des flacons aussi bien fermés que possible par des bouchons à l'émeri.

---

§ 2.

SÉRIE MÉTHODIQUE

DES ESSAIS A FAIRE AU CHALUMEAU

L'examen d'une substance minérale à l'aide des instruments, supports et réactifs dont nous venons de parler, comporte une série d'opérations variées, par lesquelles on peut, en général, arriver à en découvrir les éléments dominants. Quant à ceux qui s'y trouvent en faible quantité, le plus souvent il est difficile de les mettre en évidence, à cause de la présence des éléments plus abondants; cependant quelques-uns présentent des réactions assez nettes et assez sensibles pour qu'il soit encore possible de reconnaître leur présence.

Nous allons passer en revue les différentes opérations que l'on peut effectuer utilement et les phénomènes caractéristiques qui peuvent se produire dans chacune d'elles.

Les opérations s'effectuent, les unes sans le secours de

réactifs proprement dits, mais avec intervention de la chaleur seule, ou avec le concours de l'air, de la flamme oxydante ou réductive et du charbon; les autres avec l'aide des fondants, des réactifs de voie sèche, quelquefois même avec intervention des réactifs de voie humide, lorsque les réactions précédentes n'ont pas donné de résultats assez nets.

Les opérations sans réactifs sont les suivantes :

1° Essai au tube fermé;

2° Essai au tube ouvert;

3° Essai sur le charbon avec F. O. ou F. R.;

4° Essai sur la pince ou à l'extrémité du fil de platine.

Les principales opérations avec réactifs fondants sont, après grillage sur le charbon, s'il y a lieu :

5° Fusion avec le borax avec F. O. ou F. R.;

6° Fusion avec le sel de phosphore avec F. O. ou F. R.;

7° Fusion avec la soude avec F. O. ou F. R.;

Cette dernière opération peut être complétée par l'action oxydante du nitre, l'action réductive de l'oxalate ou du cyanure de potassium, quelquefois même l'action sulfurante de l'hyposulfite de sodium.

8° Examen avec la solution de cobalt.

Avant d'entreprendre l'essai chimique de la matière à examiner, il ne faut pas négliger d'en observer de près les propriétés physiques, qui souvent donneront de précieux renseignements : la couleur et l'aspect, l'odeur, la dureté, la densité, quelquefois la forme cristalline, etc.

On prend, pour les essais, une petite quantité de la matière : un décigramme environ dans les cas ordinaires, une quantité moindre, si l'on n'en possède que très peu. Pour les essais dans les tubes, il est utile de pouvoir disposer de quelques décigrammes; pour les essais de fusibilité, de coloration des flammes, de fusion avec les réactifs, quelques centigrammes suffisent en général pour chaque opération.

1° Essai dans le tube fermé.

On introduit un peu de la matière en petits fragments ou en poudre dans le fond d'un tube fermé, bien desséché à l'avance et dont le diamètre intérieur ne dépasse pas 3 ou 4 millimètres. Si la matière est en poudre, il faut, après l'avoir introduite dans le tube, nettoyer les parois avec du papier, afin qu'aucune poussière ne les salisse. On chauffe sur la flamme d'une lampe à alcool, d'abord avec précaution, puis progressivement davantage et, au besoin, jusqu'au rouge, en tenant le tube incliné, pour éviter l'échauffement des parties supérieures, et en observant avec soin les phénomènes produits par la chaleur.

A) Un certain nombre de minéraux éprouvent une décrépitation, quelques-uns deviennent phosphorescents. Ce sont là des phénomènes particuliers, qui peuvent aider à les reconnaître, mais qui ne fournissent pas une indication générale sur la composition chimique.

B) Beaucoup de sels fondent dans leur eau de cristallisation et, après cette *fusion aqueuse*, redeviennent solides pour subir plus tard une seconde fusion, la *fusion ignée*.

C) Il se produit parfois un *changement de couleur* soit en même temps que le sel change d'état d'hydratation (comme les sels de cobalt par exemple), soit parce que la substance renferme des matières organiques qui *charbonnent* en se décomposant à l'abri de l'air; il se dégage alors une odeur de laine ou de papier brûlé. Les sels à acides organiques et bases alcalines ou alcalino-terreuses donnent naissance à des *carbonates* faisant effervescence avec les acides, tandis que la substance primitive ne faisait pas effervescence. Si les bases sont des oxydes métalliques, il y a parfois réduction et production d'un *résidu métallique*.

Certains sels ou oxydes changent de coloration sous l'influence de la chaleur, sans décomposition et sans perte d'eau; tels sont par exemple :

L'*oxyde de zinc*, qui passe du blanc au jaune et redevient blanc par refroidissement.

L'*anhydride tantalique* jaunit légèrement par la chaleur et redevient blanc en refroidissant.

L'*anhydride titanique* jaunit sous l'action de la chaleur et redevient blanc à froid.

Les *anhydrides niobique et hyponiobique*, plus ou moins colorés en jaune à chaud, reprennent par le refroidissement leur couleur blanche ordinaire.

L'*oxyde d'étain*, qui passe du blanc au jaune brun, puis au jaunâtre clair à froid.

L'*oxyde de bismuth* passe du blanc ou jaune clair au jaune orangé, puis au brun rouge à chaud et redevient jaune pâle par refroidissement (fusible au rouge).

Le *protoxyde de plomb*, qui, de blanc ou jaune rougeâtre, devient rouge brun à chaud et jaune à froid (fusible au rouge).

L'*oxyde d'indium* passe du jaune au rouge brun ; refroidi, il reprend sa teinte jaune.

Le *chromate de plomb* de jaune vif devient orange et reprend sa teinte par refroidissement.

L'*oxyde de mercure* de jaune ou de rouge devient rouge foncé, presque noir; il reprend sa teinte primitive en refroidissant.

Le *minium*, noir à chaud, reprend par le refroidissement sa belle teinte rouge orangé.

Le *biiodure de mercure* de rouge vermillon devient jaune clair; en frottant l'iodure jaune, il redevient rouge.

Le *sulfure de mercure* de rouge vermillon devient rouge brun foncé et reprend sa teinte par refroidissement.

L'*oxyde de fer anhydre*, rouge brun à froid, avant et après calcination, devient noir à chaud.

L'*anhydride plombique* (peroxyde de plomb), brun à froid, noircit sous l'influence d'une chaleur modérée.

Pour certains autres oxydes ou sels, le changement de cou-

leur sera accompagné d'une décomposition ou d'une perte d'eau. Nous citerons entre autres :

L'*anhydride antimonique*, sous l'influence d'une température élevée, dégage de l'oxygène et se transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine, tandis que la couleur passe du blanc au jaune, puis finalement au blanc par refroidissement.

L'*oxyde de plomb* et l'*oxyde de bismuth hydratés*, dont la couleur fonce et se conserve ainsi, lorsqu'ils ont été déshydratés.

L'*oxyde de cadmium hydraté* de blanc passe au brun rougeâtre.

L'*uranium oxydé hydraté* de jaune ou de rouge hyacinthe devient rouge brun.

Les *sels de cobalt* du rouge groseille passent au bleu dans le même cas.

Le *peroxyde de fer hydraté*, qui, de jaune ocre ou de rouille plus ou moins foncé qu'il était, devient rouge brun très foncé et conserve cette couleur après refroidissement.

L'*uranium carbonaté* jaune verdâtre devient gris jaunâtre ; chauffé au rouge, il noircit et devient rouge orange en refroidissant.

Les *sels de cuivre* de verts ou de bleus deviennent jaunes ou blancs par déshydratation.

Les *sels de nickel* du vert très vif passent au jaune en se déshydratant.

D) Le dégagement de *vapeur d'eau*, qui va se condenser en gouttelettes ou sous forme de rosée dans les parties froides du tube, fait connaître que la matière contenait :

Soit de l'*eau hygroscopique* (elle est ordinairement en faible quantité) ;

Soit de l'*eau interposée mécaniquement* entre les lamelles des cristaux (en général il y a décrépitation) ;

Soit de l'*eau de cristallisation* (quelquefois en grande abondance et donnant alors lieu à la fusion aqueuse des sels) ; on devra, dans ce dernier cas, absorber l'eau qui se

dégage avec du papier à filtrer pour éviter la rupture du tube ;

Soit enfin de l'*eau d'hydratation*, faisant partie de la substance même, comme dans les hydrates, hydrocarbonates, hydrosilicates, etc., et plus ou moins facile à dégager par la chaleur.

E) On doit examiner si la vapeur dégagée présente une *réaction acide ou alcaline* aux papiers sensibles, l'alcalinité étant toujours due à un dégagement d'ammoniaque, l'acidité étant produite par l'un des acides volatils (sulfurique, sulfureux, azotique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique, acétique, carbonique, etc.). Le même essai doit être fait même en l'absence de vapeur d'eau.

L'*acidité*, reconnue au moyen du papier de tournesol bleu, peut tenir à la décomposition de sels dont l'excès d'acide se dégage par la chaleur (bisulfites, bisulfates, etc.); ou à celle de sels neutres dont les bases sont faibles, comme l'alumine ou l'oxyde de fer ; ou à la volatilisation de certains acides, comme divers chlorures hydratés, qui laissent dégager de l'acide chlorhydrique, ou les azotates, qui donnent des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique.

Les *vapeurs nitreuses*, dégagées par des azotates métalliques, se reconnaissent à leur *couleur ;* d'autres acides peuvent se distinguer à l'*odeur* qu'ils répandent : par exemple, le *gaz sulfureux* dégagé par la calcination des hyposulfates hyposulfites et sulfites de métaux lourds ; l'*acide sulfhydrique* dégagé par la calcination des sulfures hydratés.

Le bois fossile et les lignites en général dégagent des vapeurs *acides* au tournesol (acide acétique pyroligneux).

Les houilles, au contraire, donnent en général des vapeurs *ammoniacales*, ramenant au bleu le papier rouge de tournesol et produisant des fumées blanches autour d'une baguette de verre, que l'on approche après l'avoir trempée dans l'acide chlorhydrique ou, pour plus de sûreté, dans l'acide acétique concentré.

Différentes matières organiques azotées et des sels ammo-

niacaux peuvent également donner lieu à un dégagement d'ammoniaque ou de carbonate d'ammonium, que l'on reconnaît de même.

Les *fluorures* et surtout les fluorures hydratés ou contenus dans des minéraux hydratés, chauffés dans un tube fermé, laissent dégager avec la vapeur d'eau de l'acide fluorhydrique, qui attaque et dépolit le verre, ou du fluorure de silicium, qui peut produire un dépôt de silice; l'un et l'autre colorent en jaune un papier trempé dans une décoction de bois de Fernambouc et que l'on suspend humide dans le tube (Berzélius).

F) La chaleur provoque également le dégagement de *gaz*, qui, sans être doués de qualités acides ou basiques, peuvent être caractérisés par d'autres propriétés :

L'*oxygène*, rallumant un charbon ou une allumette qui présente encore un point en ignition, peut être dégagé par des oxydes instables (d'argent, de mercure), des peroxydes (de manganèse, de plomb) ou par des sels, comme les chlorates, bromates, iodates et les azotates alcalins.

Le *gaz carbonique*, reconnaissable à son action sur une goutte d'eau de chaux, portée au bout d'un agitateur, qui de limpide et incolore passe au blanc laiteux, est fourni par des carbonates faciles à décomposer, par des oxalates ou par des mélanges renfermant des substances organiques.

L'*oxyde de carbone*, brûlant à l'air avec une flamme bleue, est produit par les formiates et aussi par les oxalates, mais alors souvent avec dégagement simultané d'anhydride carbonique, qui le rend plus difficile à allumer.

Le *cyanogène*, facile à reconnaître à son odeur et à sa flamme pourpre lorsqu'on l'allume, est donné par la calcination de certains cyanures, d'autres fois par des matières organiques azotées, qui dégagent souvent en même temps des huiles combustibles à flamme éclairante et des composés ammoniacaux.

Le *chlore*, le *brome* et l'*iode* peuvent être, dans certains cas, dégagés par leurs composés, lorsqu'il y a à la fois des sels

halogènes et des sels oxygénés ou lorsqu'un mélange oxydant et acide favorise leur mise en liberté. Ils se reconnaissent à leur odeur et à leur couleur vert jaunâtre, brun rouge ou violette.

G) Différentes matières sont susceptibles de donner, avant ou après fusion, des vapeurs qui, en se condensant sur les parties froides du tube fermé, produisent un dépôt en gouttelettes ou en particules solides, qu'on désigne sous le nom de *sublimé*.

Ce sublimé est souvent reconnaissable à son aspect et à sa couleur ou à quelque autre propriété.

L'*anhydride sélénieux* fournit un dépôt blanc cristallin.

L'*antimoine* produit, lorsqu'il est oxydé, un sublimé blanc, formé de petites aiguilles brillantes d'*oxyde d'antimoine;* lorsqu'il est sulfuré, il donne à haute température un sublimé peu volatil, noir à chaud, brunâtre ou même rouge cerise à froid, qui est une combinaison de sulfure et d'oxyde d'antimoine.

Le *chlorure de plomb* fond en un liquide jaune, assez foncé, qui se sublime en partie et devient blanc et opaque par refroidissement.

L'*anhydride molybdique* fond en un liquide jaunâtre, qui émet des fumées blanches, se condensant sous forme de poudre blanche cristalline et d'aiguilles légèrement teintées de jaune.

Le *peroxyde d'osmium* (anhydride osmique) se volatilise assez aisément, en donnant des gouttelettes blanches et une odeur désagréable, pénétrante et dangereuse.

L'*anhydride tellureux* forme assez difficilement un sublimé blanc sans éclat, fondant facilement en gouttelettes claires et transparentes.

L'*acide oxalique* donne des vapeurs épaisses et un sublimé blanc cristallin, qu'une goutte d'acide sulfurique concentré décompose avec dégagement de gaz en abondance.

Les *sels ammoniacaux* produisent des sublimés blancs, à moins qu'ils ne donnent, par décomposition, de l'ammo-

niaque libre ou carbonatée. Ces sublimés, chauffés sur la lame de platine avec une goutte d'eau et un grain de soude, dégagent de l'ammoniaque facile à reconnaître.

Le *mercure* natif ou oxydé forme, par sublimation du métal, de petits globules discernables dans le tube ou, s'il y en a très peu, une rosée grise à aspect métallique, que l'on peut réunir en globules visibles à l'œil nu, en frottant les parois du tube à l'aide d'une aiguille de fer. Une réaction également caractéristique est celle que provoquent les vapeurs d'iode sur le faible dépôt mercuriel qu'elles transforment en iodure rouge, facile à distinguer des iodures brun ou jaune fournis dans les mêmes circonstances par les dépôts d'antimoine ou d'arsenic. Il suffit pour produire ce phénomène, de laisser tomber un petit fragment d'iode dans le tube encore chaud ayant servi à l'essai. (Charlton, *Chem. News*, t. LXII, p. 41; Alex. Johnstone, *Chem. News*, t. LVIII, p. 293 et t. LIX, p. 15.)

Le même effet est produit par le sulfure lorsqu'il est mêlé à des substances qui le décomposent. Le *sulfure de mercure*, en se sublimant, donne un enduit noir terne, qui devient rouge lorsqu'on l'écrase par frottement. Le *séléniure de mercure* produit après fusion un sublimé gris lustré, d'aspect cristallin. Le *protochlorure de mercure* se volatilise sans passer par l'état de fusion et donne un sublimé jaune à chaud, blanc à froid. Le *bichlorure* s'en distingue parce qu'il prend l'état liquide avant de se volatiliser. Le *biiodure de mercure* rouge donne un sublimé jaune.

L'un des plus importants par sa fréquence est celui de *soufre*; il se produit lorsqu'on chauffe une matière renfermant du soufre natif ou bien lorsqu'on calcine un sulfure riche en soufre, soit seul, soit avec intervention d'une très petite quantité d'air. Il se forme des gouttelettes qui sont brun rouge à chaud et jaune clair après refroidissement; une très petite proportion de soufre dégagé peut donner un enduit presque blanc. Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme bleue et l'odeur facile à reconnaître de l'anhydride sulfureux.

Le *sélénium*, après fusion et ébullition, se volatilise en don-

nant des vapeurs jaunes, qui se condensent sur les parois froides du tube sous forme d'enduit rouge, tandis qu'il se dégage une désagréable odeur de chou pourri tout à fait caractéristique.

L'*iode*, dégagé par les iodures ou les iodates, par décomposition, oxydation ou réduction, forme dans le tube des vapeurs violettes, avec odeur d'iode. Le sublimé est noir, cristallin.

L'*arsenic* donne des sublimés différents suivant son état de combinaison. Seul, il produit un sublimé d'*arsenic natif* noir, d'éclat métallique, avec odeur alliacée reconnaissable; ce sublimé se produit aussi avec les arséniures riches en arsenic, même lorsqu'ils renferment un peu de soufre. Oxydé, il fournit un sublimé blanc, cristallin à formes octaédriques, très volatil, d'*anhydride arsénieux*. Les sulfures d'arsenic et les arséniosulfures riches en soufre donnent un sublimé qui est d'un rouge brun foncé à chaud, d'un rouge jaunâtre à froid : c'est du *sulfure d'arsenic*.

H) On complète parfois utilement les indications tirées de l'action de la chaleur seule en faisant intervenir un réactif acide et chauffant de nouveau dans le tube fermé. On emploie souvent une goutte d'acide sulfurique concentré ou mieux encore du bisulfate de potassium, qu'on mélange à la matière. On peut caractériser ainsi presque tous les acides minéraux et quelques acides organiques. Parmi les premiers, les sulfates, phosphates, borates, silicates et les sels à acides métalliques, à l'exception des osmites et des osmiates, pourront seuls passer inaperçus.

Les *azotites* et les *azotates* donnent alors, sous l'action de la chaleur, des vapeurs rutilantes avec beaucoup plus de facilité qu'en l'absence de bisulfate. Les *arsénites* et les *arséniates*, un dépôt blanc cristallisé d'anhydride arsénieux très volatil. Les *chlorures*, des vapeurs blanches d'acide chlorhydrique ou des vapeurs de chlore, si l'on a mêlé à la matière un peu de bioxyde de manganèse. Les *hypochlorites*, les *chlorates* et les *perchlorates* donnent du chlore libre. Les *bromures* fournissent des vapeurs blanches d'acide bromhydrique et des vapeurs

jaunes de brome; en présence de bioxyde de manganèse, il ne se dégage que du brome. Les *bromates* se décomposent avec volatilisation de brome. Les vapeurs de *chlore* et de *brome*, même en très faible proportion, seront facilement mises en évidence à l'aide d'un papier collé (amidonné) trempé dans l'iodure de potassium; ce papier bleuira sous l'influence de simples traces de l'un de ces métalloïdes. Les *iodures* dégagent des vapeurs blanches d'acide iodhydrique mêlées de beaucoup de vapeurs d'iode. Les *iodates* donnent des vapeurs violettes d'iode. Les *fluorures* fournissent des vapeurs d'acide fluorhydrique, qui attaquent le verre. Les *sulfures* et les *hyposulfites* dégagent de l'acide sulfhydrique avec dépôt de soufre. Les *sulfites* dégagent, même à froid, de l'anhydride sulfureux sans dépôt de soufre. Les *séléniures* fournissent un dépôt de sélénium et dégagent de l'hydrogène sélénié reconnaissable à son odeur. Les *sélénites* et *séléniates* donnent un sublimé rouge de sélénium et des gouttelettes d'anhydride sélénieux, jaunâtre à chaud. Les *tellures* donnent naissance à un sublimé blanc poussiéreux très faible d'anhydride tellureux, accompagné d'un dégagement d'hydrogène telluré. Les *tellurites* et *tellurates* dégagent de l'anhydride tellureux se déposant sous forme de sublimé blanc; la masse revêt généralement une teinte noire ou brune, due à une réduction partielle du tellure; cette réaction est accompagnée, pour les tellurates, d'un dégagement d'oxygène.

Les *carbonates*, sous l'influence du bisulfate, produisent une vive effervescence avec dégagement de gaz carbonique troublant l'eau de chaux. Les *cyanures* donnent de l'acide cyanhydrique dont l'odeur d'amandes amères est caractéristique. Les *acétates* fournissent de l'acide acétique. Les *matières organiques* en général noircissent et dégagent de l'anhydride sulfureux par suite de décomposition du réactif.

2° Essai dans le tube ouvert.

Nous avons indiqué plus haut la manière dont on procède à l'essai dans le *tube ouvert* (page 28); il est bon de pulvériser

la matière et de la chauffer très modérément au début pour éviter une sublimation rapide, qui pourrait se produire indépendamment de l'oxydation que l'on cherche à obtenir.

Les principaux éléments que l'on peut distinguer ainsi sont : le soufre, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine, le mercure; on peut également reconnaître quelques composés du molybdène, du bismuth et du plomb; on caractérise aussi les fluorures en faisant intervenir le bisulfate de potassium.

Le *soufre* natif ou contenu dans les sulfures se grille en produisant de l'anhydride sulfureux, que l'on reconnaît à son odeur ou à son action sur le papier de tournesol bleu, placé devant l'ouverture supérieure du tube. Les hyposulfites donnent également de l'anhydride sulfureux.

Le *sélénium*, en s'oxydant à l'air, donne une vapeur caractérisée par son odeur de raifort, même lorsqu'il est en faible quantité dans les séléniures, et un sublimé rouge de sélénium avec dépôt cristallin blanc d'anhydride sélénieux, si la quantité est assez grande.

Le *tellure* et les tellurures métalliques donnent des vapeurs blanches d'anhydride tellureux et un dépôt blanc, que l'on peut assez bien distinguer de ceux qui sont produits par l'arsenic et par l'antimoine, parce que, chauffé au moyen du chalumeau, il peut être fondu en gouttelettes incolores, tandis que les autres dépôts sont fixes ou volatils sans fusion préalable.

L'*arsenic* produit en se grillant un sublimé blanc, cristallin, en petits octaèdres d'anhydride arsénieux, très volatil et par conséquent situé assez loin de l'essai, facile à déplacer et à faire disparaître en chauffant le tube. S'il y a très peu d'arsenic combiné à un métal, il peut rester à l'état d'arséniate basique. S'il y en a beaucoup, l'application trop brusque de la chaleur peut déterminer un dépôt noirâtre de sous-oxyde et le dégagement d'une odeur alliacée très sensible. De l'arsenic sulfuré pourrait aussi donner naissance à un dépôt de sulfure d'arsenic rouge.

L'*antimoine* forme de l'oxyde d'antimoine volatil, dont les

fumées blanches traversent le tube dans sa longueur et laissent un dépôt blanc non cristallin; celui-ci se volatilise de nouveau, mais en partie seulement, lorsqu'on le chauffe à l'air, tandis que l'autre portion se transforme en oxyde salin fixe, jaunâtre à chaud et blanc à froid. Ce dépôt fixe se produit souvent à la partie inférieure du tube, lorsqu'on grille du sulfure d'antimoine ou des sulfo-antimoniures métalliques, dont l'oxydation développe beaucoup de chaleur. La présence du soufre dans ces composés se reconnaît encore au dégagement d'anhydride sulfureux. Chauffés trop vivement, ces mêmes composés peuvent fournir un sublimé blanc mêlé de rouge, par suite de la formation d'un mélange d'oxyde et de sulfure d'antimoine à côté de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine.

Le *mercure* se volatilise et se condense en petites gouttelettes métalliques, qui peuvent, lorsqu'elles sont assez grosses, se réunir en une seule goutte si l'on frappe un peu le tube et si on le tourne sur lui-même en le tenant horizontal. Les amalgames métalliques produisent le même effet; il en est de même du sulfure de mercure quand on le grille lentement. Chauffé brusquement, il donne un sublimé noir de sulfure, qui peut lui-même être décomposé par grillage. Le séléniure de mercure donne un sublimé de sélénite qui peut fondre avec l'apparence de l'oxyde de tellure.

Le *molybdène* se transforme par grillage en anhydride molybdique blanc et lentement volatilisable. Le sulfure de molybdène a besoin d'être grillé assez longtemps et assez fort, pour donner un sublimé blanc appréciable en même temps que de l'anhydride sulfureux.

Le sulfure de *zinc* naturel se grille difficilement aussi, en donnant de l'anhydride sulfureux et de l'oxyde de zinc fixe, jaune à chaud et blanc à froid, s'il ne contient pas de fer.

Les sulfures de *bismuth* et de *plomb* dégagent de l'anhydride sulfureux et laissent des sulfates métalliques blancs, qui, chauffés davantage, fondent en gouttelettes jaunes, devenant blanches à froid. Il se produit en même temps, près de l'essai,

de l'oxyde fondu, brun à chaud et jaunâtre à froid pour le bismuth, jaune à chaud et plus clair à froid pour le plomb.

L'*osmiure d'iridium* fournit des vapeurs d'anhydride osmique.

Les *fluorures* seuls ou mêlés de silicates peuvent être reconnus à la coloration jaune qu'ils produisent sur le papier de Fernambouc humide, lorsqu'on expose celui-ci aux vapeurs dégagées en chauffant à l'extrémité du tube ouvert les minéraux fluorés, soit seuls, soit avec du bisulfate de potassium ou du sel de phosphore; la coloration résulte de l'action de l'acide fluorhydrique ou de celle du fluorure de silicium.

Les fluorures peuvent aussi donner lieu à une autre réaction très caractéristique dans le tube, à raison de l'attaque énergique du verre par l'acide fluorhydrique. On mélange la substance en poudre fine avec du bisulfate de potassium ou bien avec du sel de phosphore et un peu de charbon, et on place l'essai à l'extrémité de la petite branche du tube ou, mieux encore, sur une petite lame de platine courbée et introduite dans la petite branche. On dirige le dard du chalumeau vers la matière de façon que les gaz et les vapeurs pénètrent dans le tube et traversent la longue branche, qui a été préalablement nettoyée et séchée. L'acide fluorhydrique dégagé dépolit le verre sur une certaine étendue au delà de l'essai ou de la feuille de platine. Il se reconnaît aussi à son odeur pénétrante. Si les fluorures sont mêlés à des silicates, il se fait du fluorure de silicium et un dépôt de silice dans le tube. Dans l'un et l'autre cas, il y a coloration en jaune du papier de Fernambouc humide.

3° Essai sur le charbon.

Dans la petite cavité pratiquée sur une face du prisme de charbon, on place la matière à essayer soit en fragment, si elle ne décrépite pas, soit en poudre fine et parfois légèrement humectée d'eau, pour que le souffle ne l'emporte pas. On la soumet au dard du chalumeau, dirigé d'abord presque tangentiellement à la surface du charbon, qu'on tient horizontal, puis

sous un angle de 20 à 25 degrés. On se sert d'une F. O. modérée et on observe les phénomènes, qui se produisent et qui sont parfois caractéristiques : changement de couleur, incandescence, boursouflement, fusion, déflagration (nitrates, chlorates, iodates, ...), production de matières volatiles, odorantes, condensables, etc., dépôt d'un enduit au voisinage de l'essai.

Cessant de souffler à divers instants, on approche du nez et on cherche s'il y a quelque odeur dégagée, comme cela arrive avec le soufre, le sélénium, l'arsenic; dans le cas de l'arsenic en faible proportion, l'odeur est plus nette si l'on soumet l'essai à la F. R.

L'enduit, s'il s'en fait un, peut être situé plus ou moins près de l'endroit chauffé ; il peut avoir une coloration différente à chaud et à froid, il peut disparaître par la seule approche de la flamme ou par son contact, il peut la colorer en se volatilisant.

Mais il faut avoir soin de ne pas confondre l'enduit donné par l'essai avec les cendres que laisse le charbon lui-même en brûlant et, pour cela, il est bon de faire la comparaison en chauffant à la F. O. une autre partie du charbon pour se rendre compte de la quantité et de la qualité des cendres qu'il produit.

Enfin, il peut ne se produire aucun enduit; mais on remarque si la matière chauffée demeure infusible ou si, au contraire, elle fond en pénétrant dans le charbon ou bien en formant une perle dans la cavité où elle a été chauffée.

Résidu. — La *fusibilité* de la matière, manifestée par ces dernières circonstances, correspond en général à la présence de *sels alcalins*, que l'on distinguera les uns des autres par la coloration de la flamme (page 60).

Si, au contraire, le *résidu* est *infusible* et *blanc*, c'est que l'on a affaire à des *terres alcalines*, à des *terres* proprement dites, à de l'*oxyde de zinc* ou à de la *silice*. La distinction se fera, entre les terres alcalines, par la coloration de la flamme (page 60); pour la magnésie, l'alumine et l'oxyde de zinc, au moyen de l'azotate de cobalt (page 75). La silice se reconnaît à l'aide

du carbonate de sodium, du sel de phosphore ou de l'acide fluorhydrique. L'oxyde de zinc n'est blanc qu'à froid et jaune à chaud ; il peut seul être volatilisé sur le charbon par la F. R.

Si le *résidu fixe* n'est pas blanc à froid, mais *coloré*, il faut recourir à d'autres réactions pour reconnaître le métal, dont on a sûrement l'oxyde ou un composé oxygéné après l'emploi de la F. O. ; on chauffe alors à la F. R. sur le charbon seul ou, plus ordinairement, avec addition de carbonate de sodium. Un *grain métallique jaune ou rouge*, sans aucun enduit, indique de l'*or* ou du *cuivre*, ce dernier se manifestant aussi par la coloration de la flamme. Un *grain métallique blanc* indique de l'*étain* ou de l'*argent;* mais il y a ordinairement un petit enduit auprès de l'essai ; nous allons donc y revenir tout à l'heure.

S'il ne se forme pas de grain métallique fondu, mais une *poudre métallique grise*, elle peut indiquer du *fer*, du *cobalt*, du *nickel*, du *platine* et tous les métaux qui accompagnent ce dernier dans sa mine, qui se distingueraient entre eux par le barreau aimanté, la coloration des perles et les réactions de voie humide.

Enduit. — Revenons maintenant, avec quelques détails, sur les cas où la F. O. a produit un *enduit*, avec ou sans bouton métallique. On peut reconnaître le métal contenu soit à la couleur de l'enduit, soit à son degré de volatilité, soit à la formation d'un grain métallique.

Un enduit *blanc* ou *grisâtre* en couche mince, éloigné de l'essai à cause de sa volatilité, facile à déplacer et donnant, avec la F. R., une coloration bleu clair à la flamme et une forte odeur d'ail, indique l'*arsenic*.

L'*antimoine* donne aussi un enduit *blanc*, un peu bleuâtre en couche mince, moins volatil et par suite moins éloigné de l'essai, mais encore facile à déplacer, colorant en verdâtre pâle la F. R., qui le fait disparaître. Il se produit souvent en même temps des grains métalliques qui, lorsqu'on cesse de souffler, dégagent des vapeurs blanches épaisses et restent quelque temps fondus et incandescents ; après refroidissement,

on les trouve entourés de cristaux blancs d'oxyde d'antimoine; le métal lui-même est cristallin et cassant.

Le *zinc* donne un enduit *blanc* à froid, mais *jaune* à chaud; cet enduit, rapproché de l'essai, se volatilise assez difficilement à la F. R.; il reste fixe, jaune et éclatant à la F. O. Le zinc métallique brûle vivement à la F. O., avec flamme très lumineuse, d'un blanc verdâtre, abondantes fumées blanches et enduit.

L'*étain* métallique fond dans la F. R., forme un globule brillant, tant qu'il se trouve dans la flamme, et donne un enduit très rapproché de l'essai ou plutôt même contigu; cet enduit est *jaune* pâle à chaud et lumineux à la F. O.; il devient *blanc* par refroidissement; il est fixe aux deux flammes, très lentement réduit par la F. R. sur le charbon seul et donnant, avec le carbonate de sodium, un grain métallique fondu, blanc, malléable, insoluble par l'acide azotique.

Un enduit *blanc* peut encore être fourni par d'autres corps plus rares :

Le *tellure* donne un enduit *blanc*, dont les bords sont *jaune foncé* ou *rouges;* il est assez voisin de l'essai, déplacé par la F. O. et volatilisé par la F. R., qu'il colore en vert ou en vert bleuâtre, s'il y a un peu de sélénium.

Le *sélénium* dégage en brûlant des vapeurs brunes et produit, près de l'essai, un premier enduit *gris d'acier*, à éclat un peu métallique, plus loin un second enduit *gris foncé*, terne, facilement déplacé par la F. O. Il se volatilise par la F. R. et la colore en bleu d'azur. Toutes ces opérations répandent en même temps une forte odeur de raifort.

Le *thallium* donne un enduit *blanc sale* (de protoxyde), un peu éloigné de l'essai et facile à déplacer, parfois seulement un second enduit *brun* (de peroxyde) très près de l'essai. Il colore la F. R. en vert.

Le *molybdène* peut donner un enduit cristallin d'anhydride molybdique, *blanc à froid* et *jaunâtre à chaud.* Cet enduit se convertit, sous l'influence d'une réduction faible opérée par la flamme bleue du chalumeau, en un oxyde salin d'un très beau bleu; sous l'influence d'une réduction plus énergique opérée par

le charbon rendu incandescent, en bioxyde de molybdène, formant un enduit d'aspect métallique, rouge de cuivre assez foncé.

L'*indium* donne un enduit, qui est *blanc jaunâtre à froid*, *jaune foncé à chaud*, situé très près de l'essai et difficile à déplacer par la F. R., qu'il colore en violet.

L'enduit formé par le *plomb* présente une coloration *jaune citron à chaud*, *jaune de soufre à froid* (oxyde de plomb) et *blanc bleuâtre* en couche mince (carbonate de plomb). Chauffé dans la F. R., il la colore en bleu et il se déplace par suite de réduction et de réoxydation. Le sulfure de plomb donne souvent naissance à une auréole blanche de sulfate de plomb autour de l'enduit jaune. Les minéraux du plomb donnent en même temps des grains métalliques fondus, très malléables, solubles dans l'acide azotique un peu étendu.

Le *bismuth* se reconnaît à un enduit *jaune orangé foncé à chaud*, *jaune citron à froid* (oxyde) et *blanc jaunâtre* en couche mince (carbonate). Il est déplacé sur le charbon, comme celui du plomb, mais sans donner de coloration à la F. R. Il peut fournir aussi des grains métalliques fondus, mais très cristallins et cassants, donnant par l'acide azotique une solution que l'eau précipite en blanc.

Le *cadmium* peut donner, s'il est abondant, un enduit épais et très foncé près de l'essai; plus loin l'enduit est *brun rougeâtre* et même *jaune orangé* en couche mince, un peu irisé sur les bords. Il peut être facilement déplacé par la F. O. ou la F. R. et ne donne aucune coloration à celle-ci. Il ne se fait pas de grains métalliques.

L'*argent* produit, sous l'action d'une F. O. active et prolongée, un léger enduit *brun rougeâtre* très rapproché du culot métallique. S'il y a dans l'essai un peu de plomb ou d'antimoine, il se fait un enduit jaune ou blanc; mais, en continuant à chauffer, on fait disparaître l'oxyde de plomb ou celui d'antimoine et l'enduit devient rouge, ne renfermant plus que de l'oxyde d'argent. L'essai sur le charbon de minerais d'argent riches, contenant un peu de ces deux substances, donne parfois un enduit de couleur cramoisie. Les grains métalliques

fondus sont blancs, malléables, solubles dans l'acide azotique; la solution étendue d'eau précipite en blanc par l'acide chlorhydrique.

Dans ces différents cas, pour vérifier s'il y a formation de grains ou de poudre métallique à examiner, on procède de la façon suivante :

On observe tout d'abord soigneusement à la loupe la surface du charbon, pour y distinguer, si possible, les grains métalliques formés; on les saisit avec les pinces brucelles et l'on se rend compte sur le tas d'acier, à l'aide du marteau, s'ils sont cassants ou malléables.

Dans le cas où ce premier examen ne fournirait aucun résultat, on enlève à l'aide d'un couteau une certaine épaisseur de charbon à l'endroit où s'est produite la réaction et on pulvérise sur le mortier d'agate la masse charbonneuse ainsi obtenue; on la triture avec le pilon après y avoir ajouté une certaine quantité d'eau, qui maintient en suspension la poudre métallique et le charbon très divisé, mais comme ce dernier est très léger, il surnage, tandis que le métal se rassemble rapidement au fond du liquide; on décante avec précaution et l'on renouvelle l'opération jusqu'à séparation complète de la poudre de charbon. Si la matière d'essai ne contient aucune substance métallique, il ne reste rien dans le mortier après le dernier lavage; mais pour peu qu'elle contienne du métal réductible, on trouve celui-ci en dernière analyse au fond du mortier, sous forme de petites lamelles brillantes, s'il est malléable, ou sous forme pulvérulente, s'il est cassant. Dans l'un et l'autre cas, on aperçoit sur les parois des traits résultant du frottement des particules du métal.

4° Essai sur la pince ou à l'extrémité du fil de platine.

On devra prendre pour cet essai une parcelle de matière présentant une pointe très fine ou une tranche extrêmement mince. Si la substance à essayer est en poudre, on en forme,

avec quelques gouttes d'eau, une pâte claire que l'on place sur un charbon poreux. L'eau est absorbée rapidement, la substance à essayer prend la forme d'une plaque mince, que l'on dessèche en chauffant tout d'abord avec précaution et que l'on agglomère finalement à l'aide d'une chauffe plus énergique. On la détache alors facilement et on la saisit avec la pince à bouts de platine.

Avant de chauffer la matière, on devra examiner avec soin, en s'aidant de la loupe, l'état des arêtes vives du fragment soumis à l'essai; cela permet de mieux juger après l'opération s'il y a eu fusion ou non.

Odeur.

Au début de la chauffe, on approchera à plusieurs reprises la matière d'essai des narines, pour constater s'il s'en dégage des vapeurs odorantes, et l'on observera attentivement les colorations qui peuvent se manifester dans la flamme.

Nous avons énuméré plus haut, en traitant des essais dans le tube ouvert et sur le charbon, les odeurs diverses que répandent par le grillage les arséniures, sulfures, séléniures, etc., nous n'y reviendrons pas; nous ajouterons seulement qu'il ne faut jamais employer la pince à bouts de platine dans le cas où un essai précédent a démontré la présence ou la mise en liberté possible d'un métal ou d'un métalloïde susceptible d'attaquer le platine, tel que plomb, bismuth, argent, étain, antimoine, arsenic, etc.

On notera les changements de couleur subis par la matière elle-même, son degré de fusibilité, ainsi que les circonstances accompagnant le phénomène de la fusion : boursouflement, formation de perle vitreuse transparente ou opaque, de globules pierreux ou spongieux.

Fusibilité.

On comparera la fusibilité de la matière à celle des six types

suivants, de plus en plus réfractaires, qui constituent l'échelle de Von Kobell :

1. *Stibine* (sulfure d'antimoine), fusible à la flamme de la bougie, même en éclats grossiers;
2. *Mésotype* ou *Natrolite*, fusible de même, mais seulement en éclats minces; fusible au chalumeau, même en assez gros fragments;
3. *Grenat almandin* (de nuance rougeâtre), infusible à la flamme de la bougie, facilement fusible au chalumeau, même en gros éclats, qui se transforment en boules arrondies;
4. *Amphibole actinote* (de nuance vert clair), fusible au chalumeau, mais seulement en éclats assez minces;
5. *Orthose*, fusible difficilement au chalumeau et seulement en écailles minces;
6. *Bronzite*, s'arrondissant à peine sur les bords des écailles les plus minces.

Nous ferons remarquer ici que le caractère de fusibilité utile comme terme de comparaison, comme identification ou comme dernière preuve de l'exactitude avec laquelle a été faite la détermination minéralogique d'un échantillon, ne peut en aucun cas fournir une indication générale sur sa composition chimique.

Coloration de la flamme.

Nous indiquerons avec quelques détails les colorations que peut prendre la flamme sous l'influence de certains corps déterminés. Pour obtenir ces diverses colorations avec le plus de netteté, on devra exposer le corps à essayer dans le dard du chalumeau à la pointe de la flamme réductrice et seulement après l'obtention d'une flamme tranquille et régulière.

Corps qui colorent la flamme en rouge.

I. — Les *sels de lithium* donnent une coloration rouge cramoisi intense tirant très légèrement sur le violet; le phosphate de lithium seul ne colore pas la flamme. Les minéraux infusibles ou ne renfermant que peu de lithine donnent sou-

vent une réaction insuffisante; on en exalte la sensibilité en chauffant la substance réduite en poudre avec un mélange de 1 partie de spath fluor et 2 parties de bisulfate de potassium à l'extrémité du fil de platine recourbée et humectée. Les sels de sodium modifient la coloration; mais, en regardant la flamme au travers d'un verre bleu de cobalt, les rayons jaunes du sodium étant complètement arrêtés, on n'aperçoit plus que la teinte produite par la lithine, un peu violacée seulement. La coloration rouge de la lithine disparait à son tour à travers un verre vert.

II. — Les *sels de strontium* fournissent une coloration rouge carmin, moins foncée que le rouge des sels de lithium. Les sels solubles possèdent cette propriété à un degré bien plus élevé que les sels insolubles; ces derniers ne colorent quelquefois la flamme qu'après une chauffe énergique longtemps prolongée. Le carbonate de strontium et le sulfate, après réduction préalable, étant humectés avec de l'acide chlorhydrique, fournissent immédiatement la coloration rouge particulière au chlorure.

La soude en petite quantité donne à la coloration de la strontiane une teinte orangée semblable à celle que fournissent les sels de calcium; en grande quantité, elle peut masquer complètement la présence de la strontiane; on peut cependant, dans ce dernier cas, discerner, au moment même où l'on plonge le mélange dans la flamme, un éclair rouge qui se manifeste instantanément. Enfin l'on se servira du verre bleu avec avantage pour atténuer la coloration de la soude.

Les *sels de calcium* colorent la flamme en rouge orangé. Le phosphate, le borate et les silicates de calcium ne fournissent pas de réaction sensible.

Corps colorant la flamme en violet.

Les *sels de cæsium* et de *rubidium* colorent la flamme en violet pâle; la soude masque la réaction, mais celle-ci se voit très bien en regardant la flamme à travers un verre bleu.

Les *sels de potassium* fournissent un violet pâle un peu moins bleuâtre que celui donné par le cæsium et le rubidium. La coloration est très sensible pour la potasse et ses sels haloïdes, moins nette avec le sulfate et le carbonate, il devient très difficile de l'observer avec le phosphate et le borate. Les moindres traces de soude ou de lithine masquent la réaction ; l'emploi du verre bleu de cobalt atténue le rouge que donnent ces deux derniers oxydes et transforme en un beau violet pourpre le violet pâle de la potasse. Pour observer la coloration violette de la potasse avec les minéraux contenant cette base, on devra en chauffer fortement une mince esquille en l'effleurant seulement avec le bord de la flamme.

Les *sels ammoniacaux* donnent à la flamme une teinte d'un violet bleu souvent livide, en même temps qu'ils se volatilisent complètement, à l'exception du phosphate, du borate et des sels à acides métalliques. La coloration que fournissent les sels ammoniacaux est surtout sensible dans le voisinage du support.

Le *protochlorure de mercure* colore la flamme en violet vif.

Corps qui colorent la flamme en bleu.

Les *séléniures* fournissent une coloration bleu azur tout en laissant dégager l'odeur de raifort déjà signalée.

Les *tellurures* communiquent à la flamme une teinte bleu verdâtre et répandent des vapeurs blanches.

L'*arsenic et ses composés* donnent un bleu livide très pâle.

L'*indium et ses composés* colorent la flamme en bleu violacé caractéristique.

Le *plomb et ses composés* chauffés à la flamme de réduction fournissent une coloration bleu azur.

L'*antimoine et ses composés* donnent à la flamme une teinte bleu livide très pâle ; rappelons ici le danger qu'il y a à chauffer en flamme réductive en présence du platine les composés d'antimoine, de plomb, d'arsenic, etc.

Le *chlorure de cuivre* colore la flamme en bleu pourpré.

Le *bromure de cuivre* fournit un bleu bordé de vert.

L'*osmiure d'iridium* communique à la flamme une teinte bleu livide légèrement verte, cette coloration est très fugitive, elle n'apparaît qu'un moment et ne peut être produite deux fois avec le même échantillon.

Corps qui colorent la flamme en vert.

L'*iodure de cuivre* fournit une coloration vert émeraude.

Les *composés du phosphore*, chauffés à l'extrémité du fil de platine avec de l'acide sulfurique concentré, colorent la flamme en vert jaunâtre. La coloration est très fugitive; elle cesse pour les *phosphates* dès que l'acide sulfurique est volatilisé, mais on peut la reproduire facilement. Cette réaction est d'une grande sensibilité.

L'*acide borique* seul et les *borates* chauffés avec l'acide sulfurique produisent un phénomène de coloration analogue à celui des phosphates. En présence d'un mélange de bisulfate de potassium (3 parties) et de fluorure de calcium (1 parties), les borates colorent la flamme en un vert émeraude beaucoup plus intense; ce dernier essai sert à les différencier des phosphates, qui, dans ces conditions, ne donnent aucune réaction.

Les *sels de baryum* communiquent à la flamme une teinte vert jaunâtre légèrement livide, qui se manifeste assez longtemps. Le phosphate, le borate et les silicates ne produisent rien de semblable, le carbonate et le sulfate fournissent une coloration très faible.

On rendra la réaction plus sensible pour le sulfate en le chauffant quelque temps dans la flamme réductrice, puis humectant d'acide chlorhydrique, qui transformera en chlorure le sulfure formé par réduction. La flamme colorée en vert jaunâtre par la baryte paraît vert bleuâtre à travers un verre vert.

Les *composés du thallium* colorent la flamme en un beau vert émeraude caractéristique; la teinte passe au vert clair en présence des composés du sodium.

Les *sels de cuivre*, à l'exception du chlorure et du bromure, fournissent le vert émeraude ou le vert bleuâtre.

Les *composés du molybdène* donnent une teinte vert jaunâtre se rapprochant beaucoup de celle fournie par les phosphates, les borates et les sels de baryum. En présence du mélange de bisulfate et de spath fluor, les molybdates, communiquent à la flamme une teinte d'un vert beaucoup plus jaune que la teinte fournie par les borates dans les mêmes conditions.

Les *composés nitreux*, *quelques sels ammoniacaux*, *les composés de l'osmium et la plupart des produits organiques chlorés* communiquent à la flamme une coloration vert livide.

Corps colorant la flamme en jaune.

En présence de la *soude* et des sels de sodium, la flamme s'agrandit beaucoup et prend une coloration jaune un peu rougeâtre très intense et tout à fait caractéristique.

Le pouvoir colorant intense des sels de sodium empêche souvent de distinguer les réactions des corps avec lesquels ils sont mélangés. Les verres bleus de cobalt peuvent dans ce cas rendre de grands services en absorbant complètement, sous une faible épaisseur, la teinte jaune des sels de sodium. La recherche du potassium, du lithium, du cæsium, du rubidium, du strontium, etc., pourra de cette manière se trouver grandement facilitée. La flamme de la soude paraît jaune orangé à travers un verre vert.

5° Fusion avec le borax.

Cet essai sert à déterminer d'une façon générale la nature des oxydes métalliques ; pour l'effectuer, on plonge dans le réactif réduit en poudre l'extrémité recourbée du fil de platine portée au rouge ; une certaine quantité de borax se fixe alors après le métal, on la fait fondre sous l'influence de la chaleur qui lui donne la forme d'une perle vitreuse incolore et transparente. Une fois cette perle obtenue, on y fera adhérer une

très petite quantité de la matière d'essai, soit en mouillant la perle froide, soit en la chauffant au rouge et la posant rapidement sur la substance à essayer préalablement pulvérisée.

Si les recherches antérieures ont démontré la présence du soufre, de l'arsenic, de l'antimoine à l'état de sulfures, arséniures, antimoniures, il sera bon de soumettre le corps à examiner à un grillage préalable, effectué sur le charbon par une élévation lente et graduelle de la température. Cette manipulation préliminaire pourra néanmoins être évitée, si l'on prend la précaution qu'indique Terreil, d'ajouter une parcelle de nitre à la perle vitreuse brune ou jaune que fournissent les composés ci-dessus énumérés. Il se produit alors une vive effervescence et un fort bouillonnement, dus au dégagement des corps gazeux, qui prennent naissance par oxydation; peu à peu le bouillonnement s'affaiblit et la perle reprend son état normal, tandis que les oxydes métalliques formés lui communiquent les teintes qui leur sont spéciales.

Les différentes colorations de perles devront être notées à chaud et à froid, au feu d'oxydation et à la flamme réductive. Les teintes que fournit le feu de réduction sont parfois très difficiles à obtenir, spécialement avec les oxydes de titane, de tungstène, de didyme; l'emploi de petites quantités d'étain agissant comme réducteur énergique est alors très utile. On ne devra employer ce dernier réactif qu'avec circonspection, n'en prendre qu'une très faible quantité, chauffer la perle de borax rapidement et peu de temps, tout en maintenant horizontal le plan formé par la boucle du fil de platine, de façon que pendant la chauffe le petit globule de métal introduit se maintienne autant que possible au centre de la perle.

En outre des colorations que peut prendre la perle, il sera bon de constater la facilité plus ou moins grande avec laquelle la matière soumise à l'essai entre en dissolution et la présence ou l'absence d'un résidu infusible.

Voici un résumé des diverses colorations que les oxydes métalliques communiquent aux perles de borax après l'action des deux feux, soit à chaud, soit à froid.

Perles incolores au feu d'oxydation.

Les alcalis, les terres alcalines, l'aluminium, le glucinium, le zirconium, le thorium, l'yttrium, l'erbium, le terbium, le lanthane, le tantale, l'étain, le mercure, le zinc en petite quantité, fournissent aux feux d'oxydation et de réduction des perles complètement incolores et transparentes.'

L'or, le platine, le palladium, l'iridium, le rhodium, l'osmium et le ruthénium donnent des perles incolores avec métal réduit en suspension, tant au feu d'oxydation qu'à celui de réduction.

Le niobium fournit au feu de réduction seulement des perles violacées ou bleu clair.

Perles jaunes à chaud et incolores à froid au feu d'oxydation.

Elles sont produites par le cadmium, le fer et le vanadium en petite quantité, le molybdène, le titane, le tungstène, le plomb, le bismuth, l'antimoine, l'argent. La plupart de ces métaux donneront au feu de réduction des teintes différentes, qui permettront de les caractériser. Le cadmium, à l'exception d'une légère coloration jaune clair au feu d'oxydation et à chaud, fournit des perles incolores et transparentes dans les autres cas. Au feu réducteur, la perle de fer, vert sale à chaud, sera vert bouteille à froid ; celle de vanadium, vert sale à chaud, devient vert émeraude à froid; celle de molybdène, brun clair à chaud, sera brun foncé et opaque à froid ; celle de titane, également brun clair à chaud, fonce et prend quelquefois en refroidissant une teinte violacée ; celle de tungstène, incolore à chaud, deviendra jaune gris à froid ; celle de plomb sera grise ou noire ; celles de bismuth et d'argent, grises, et celle d'antimoine, gris clair à chaud comme à froid.

Perles colorées à chaud et à froid au feu d'oxydation.

	FEU OXYDANT		FEU RÉDUCTEUR	
	A CHAUD	A FROID	A CHAUD	A FROID
Uranium . . .	jaune orangé	jaune d'or opaque avec excès	vert sale	vert
Fer en gr. qté.	jaune rouille	jaune clair	vert sale	vert bouteille
Vanadium, g. q.	jaune brun	jaune clair	vert sale	vert émeraude
Nickel.	jaune brun	jaune brun clair	jaune gris	gris
Cerium	rouge brun	jaune clair	incolore	incolore
Chrome. . . .	jaune vert	vert jaunâtre	vert sale	vert émeraude
Cuivre.	vert	bleu clair	vert sale	rouge brique opaque
Cobalt.	bleu	bleu	bleu	bleu
Didyme	bleu violet	rose violet	bleu violet	rose violet
Manganèse . .	violet foncé	violet foncé	rose ou incolore	rose ou incolore
Iridium	grise	grise	grise	grise
Indium	id.	id.	id.	id.

6° Fusion avec le sel de phosphore.

Cette opération, analogue à la précédente, conduit aux mêmes résultats; on remarquera simplement que les colorations obtenues avec le sel de phosphore et les oxydes métalliques sont plus vives que celles fournies par le borax, nécessitent l'emploi d'une plus grande quantité de matière à examiner et, d'une façon générale, s'affaiblissent beaucoup plus par le refroidissement.

On remarquera de plus que la silice, qui se combine au borax, reste insoluble dans le sel de phosphore à l'état de matière blanche opaque, conservant parfois la forme de la matière d'essai. Enfin, dans certains cas particuliers, les colorations des perles obtenues seront toutes différentes de celles que donnerait le biborate de sodium, ce qui permet de caractériser sûrement quelques oxydes métalliques rares.

Perles incolores à chaud et à froid au feu d'oxydation.

Elles sont produites par les mêmes oxydes qui ont fourni ce caractère avec le borax. La coloration brun violacé ou

bleu clair obtenue au feu de réduction par l'oxyde de niobium passe au rouge de sang en présence du fer ajouté à la perle sous forme de sulfate anhydre.

Perles jaunes à chaud et incolores à froid au feu d'oxydation.

Le cadmium, le fer, le plomb, le bismuth et l'argent colorent à tous les feux le sel de phosphore comme le borax.

Le titane, le tungstène et l'antimoine, qui donnent des perles jaunes à chaud et incolores à froid au feu d'oxydation, communiquent au sel de phosphore sous l'influence du feu réducteur les teintes ci-après. Avec le titane, la perle sera violacée à chaud, violet clair à froid ; avec le tungstène, gris bleu à chaud, gris clair à froid ; enfin, avec l'antimoine, grise dans les deux cas. Les perles fournies par ces trois derniers éléments sont rouge de sang à chaud et à froid, lorsqu'on y a introduit du sulfate de fer ; une parcelle d'étain fait disparaître la coloration rouge, tandis que les teintes violacées, bleutées ou grises spéciales aux trois oxydes apparaissent de nouveau.

Perles colorées à chaud et à froid au feu d'oxydation.

Le fer en grande quantité, le nickel, le cuivre, le cobalt, le didyme, le manganèse, l'indium présentent avec le sel de phosphore, les mêmes réactions qu'avec le borax. Les métaux énumérés ci-dessous donnent des teintes un peu différentes :

	FEU OXYDANT		FEU RÉDUCTEUR	
	A CHAUD	A FROID	A CHAUD	A FROID
Uranium . . .	jaunâtre	vert jaune	vert sale	vert émeraude
Vanadium g. q.	jaune clair, incolore p. q.	jaune clair, incolore p. q.	vert sale	vert émeraude
Molybdène . .	jaune verdâtre	verte	vert sale	vert émeraude
Cérium. . . .	jaune brun	jaune clair	incolore	incolore
Chrome. . . .	violet sale	vert émeraude	vert sale	vert émeraude

Recherche du chlore, du brome et de l'iode.

Si l'on sature avec l'oxyde de cuivre la perle de sel de phosphore, on pourra caractériser facilement à l'aide de ce mélange les chlorures, bromures ou iodures, qui, chauffés dans la flamme oxydante, se transforment en chlorure, bromure ou iodure de cuivre, communiquant au dard une teinte bleu pourpré, bleu bordé de vert ou vert émeraude ; dans cette manipulation, le sel de phosphore joue simplement le rôle de support.

Pour effectuer l'essai, après avoir formé à l'extrémité du fil de platine la perle de sel de phosphore, on la plonge encore chaude dans l'oxyde de cuivre et on provoque une fusion de l'ensemble. On renouvelle cette opération jusqu'à ce que la perle de sel de phosphore, devenue entièrement noire et opaque, présente une surface à aspect miroitant presque métallique. Ce résultat étant obtenu, on porte la perle au rouge, on la pose sur la matière à essayer, qui y adhère, et l'on place le tout dans la flamme oxydante.

Si l'on opère sur un mélange des trois sels haloïdes, le chlorure de cuivre se volatilisera le premier en produisant la teinte bleu pourpré, le bromure colorera ensuite en bleu verdâtre, finalement la belle teinte vert émeraude de l'iodure subsistera seule et se maintiendra assez longtemps. On appréciera ainsi facilement le mélange d'un chlorure et d'un iodure ; la caractérisation d'un bromure dans ces conditions sera beaucoup plus difficile et laissera toujours quelque doute dans l'esprit : car la teinte bleu pourpré du chlorure produira par son mélange avec la teinte vert émeraude de l'iodure une coloration bleu verdâtre, analogue à celle que fournirait un bromure seul.

7° Fusion avec le carbonate de sodium.

Cette opération s'effectue soit sur le charbon, soit à l'aide de la lame, de la cuiller ou du fil de platine, parfois avec adjonction d'oxalate ou de cyanure de potassium.

L'essai sur le charbon fournira des indications utiles pour la détermination de tous les métaux et d'un certain nombre de métalloïdes. L'essai sur le platine, souvent complété par l'emploi du nitre, servira principalement à caractériser le manganèse et le chrome.

Essai avec réactifs sur le charbon.

Lorsque la substance est en poudre, on en fait un mélange intime dans le mortier d'agate avec une petite quantité de carbonate de sodium seul ou additionné d'une demi-partie de cyanure de potassium, puis on place le mélange dans la cavité pratiquée sur le charbon. Lorsque la substance est en fragments grossiers, on en prend une parcelle, grosse comme un grain de millet, que l'on met sur le charbon et recouvre avec le réactif. On soumet alors la matière à l'action de la partie réductrice du dard du chalumeau dirigé tout d'abord tangentiellement à l'essai; lorsque le flux commence à fondre, on redresse le charbon et on incline le chalumeau de façon à ce que la flamme réductrice frappe presque normalement et enveloppe complètement le flux et la matière d'essai, que l'on chauffe modérément d'abord, puis finalement à une température aussi élevée que possible.

La matière essayée peut : ou bien pénétrer dans le charbon avec le réactif, ou bien rester inattaquée sur le support, ou bien y former une perle vitreuse, ou enfin s'y réduire avec ou sans production d'auréole.

Substances fondant et disparaissant avec le réactif. — Les substances qui disparaissent dans le charbon avec le carbonate de sodium sont : les sels alcalins et ceux de baryum et de strontium.

Substances non attaquées par le carbonate de sodium et restant sur le charbon. — Ce sont : la chaux, l'alumine, la magnésie, la glucine, la zircone, l'urane, la cérite, la thorine, l'yttria, les oxydes de lanthane, et de didyme. Les acides

tantalique, niobique, hyponiobique produisent une vive effervescence, mais ne sont pas réduits.

Corps formant des perles vitreuses sur le charbon avec le carbonate de sodium. — L'acide silicique et les silicates, l'acide borique et les borates, l'acide phosphorique et les phosphates, l'acide titanique lorsque le fondant n'est pas employé avec excès, donnent avec le carbonate de sodium des perles qui ne pénètrent pas dans le charbon.

Les perles fournies par l'acide titanique sont jaunes et transparentes à chaud, elles deviennent opaques et passent au blanc grisâtre en refroidissant. Les trois autres acides fournissent, à chaud comme à froid, des perles transparentes parfois colorées par des oxydes métalliques.

Substances réduites avec production d'auréoles. — Le *plomb* donne des grains métalliques très malléables, avec auréole jaune foncé à chaud, jaune clair à froid, se déplaçant facilement sous l'action de la flamme oxydante et se volatilisant complètement au feu de réduction en colorant la flamme en bleu d'azur.

Le *bismuth* fournit des grains métalliques gris très cassants avec auréole jaune brun à chaud, jaune clair à froid; cette dernière disparaît sous l'influence du feu de réduction sans colorer la flamme.

L'*antimoine* donne un culot blanc grisâtre, très cassant, souvent recouvert d'aiguilles blanches d'oxyde d'antimoine, tandis qu'il se dépose sur le charbon une auréole d'une parfaite blancheur.

Le *cadmium* ne fournit pas de culot métallique, le métal se trouve volatilisé et produit sur le charbon un enduit brun rougeâtre bigarré, caractéristique.

Le *zinc*, comme le cadmium, à cause de sa volatilité, ne donne pas de culot métallique, mais une auréole d'oxyde, jaune à chaud, blanche à froid.

Substances réduites sans production d'auréole. — L'*étain* se

réduit en un culot métallique blanc, très malléable, s'oxydant très facilement au feu d'oxydation.

L'*argent* fournit un culot métallique très blanc, très malléable et non oxydable.

Le *cuivre* donne un globule ; rouge tant qu'il est chauffé dans la flamme réductrice, il devient noir par oxydation superficielle en se refroidissant. Les globules de cuivre sont très malléables, ils s'aplatissent facilement sous le marteau et reprennent alors leur couleur rouge en se débarrassant de l'oxyde qui les recouvre.

L'*or* donne un culot métallique jaune vif, très malléable, quelquefois rugueux à la surface, non oxydable.

Le *platine* forme une poudre grise non oxydable, non attirable à l'aimant.

Le *fer* fournit une poudre noire, enveloppée dans la soude, si celle-ci n'est pas absorbée par le charbon, ou entraînée dans le charbon avec le réactif, si l'absence de silicate a permis l'absorption. Cette poudre sera isolée par pulvérisation et lévigation dans le mortier d'agate, ainsi qu'il a été indiqué plus haut (page 58) en traitant des essais sur le charbon sans réactif. La poudre de fer est attirable à l'aimant et brûle avec vivacité lorsqu'on la chauffe au feu d'oxydation.

Le *nickel* et le *cobalt* se réduisent également en donnant des poudres métalliques grises ou noires attirables à l'aimant.

Le *molybdène* et le *tungstène* donnent des poudres métalliques non attirables à l'aimant et se retrouvant dans le charbon à l'aide du procédé de lévigation employé pour le fer, le nickel ou le cobalt. La poudre de molybdène est grise ; celle de tungstène présente parfois une teinte jaune d'or ou jaune mordoré due à la présence d'une combinaison de tungstène et de sodium.

Recherche du soufre.

Tous les composés du soufre chauffés sur le charbon avec la soude fournissent une masse rouge brun, qui, placée sur la lame d'argent et légèrement humectée d'eau, produit sur le

métal une tache noire de sulfure. Il arrive parfois que le sel alcalin pénètre dans le charbon, il est alors nécessaire d'enlever la partie du support qui s'en trouve imprégnée; l'éclat de charbon ainsi obtenu porté sur l'argent métallique fournit, en présence d'un peu d'eau, la réaction ci-dessus indiquée. On peut éviter l'absorption du fondant en y introduisant une petite quantité de borax.

On peut également caractériser le soufre en attaquant la matière d'essai par un mélange de soude et de silice. On obtient alors une perle vitreuse jaune brun ou rouge brun.

Toutes les combinaisons du sélénium présentent avec la soude les mêmes réactions que le soufre.

Essai avec réactifs sur la lame de platine.

Cette opération permet de s'assurer si la substance soumise à l'essai se dissout dans la soude; elle sert à caractériser la présence du manganèse ou du chrome, du cobalt ou du cuivre à l'aide des colorations que les oxydes de ces métaux communiquent à la masse fondue.

Les substances que la soude est capable de faire entrer en fusion au feu d'oxydation, soit sur la lame, soit dans la cuiller, soit à l'extrémité du fil de platine, sont les acides silicique, titanique, tungstique, molybdique, vanadique, antimonieux et tellureux, le sesquioxyde de chrome, les oxydes de manganèse, de cobalt, de cuivre, de plomb, de baryum, de strontium et le spath fluor.

Les *composés du manganèse* mêlés à 3 ou 4 parties de soude et 1 partie de nitre, puis chauffés fortement sur la lame de platine, fournissent une masse d'un très beau vert, qui se dissout dans l'eau en la colorant en vert; la liqueur passe lentement au violet, puis au rouge.

Les *composés du chrome* dans les mêmes conditions produisent une coloration jaune, qui se communique à l'eau employée pour dissoudre la masse. Le manganèse peut masquer cette réaction; mais si l'on filtre sur du papier le liquide pro-

venant de la dissolution de la masse, les manganates alcalins se trouvent décomposés et la coloration jaune se manifeste seule dans le liquide filtré. Si l'on sature alors par de l'acide acétique et qu'on ajoute un peu d'acétate de plomb, on obtient un magnifique précipité jaune de chromate de plomb.

Les *composés du vanadium*, comme ceux du chrome, fondus avec le carbonate de sodium fournissent une masse colorée en jaune, dont la dissolution dans l'eau, saturée par l'acide acétique, précipite également en jaune par l'acétate de plomb. Un essai de ce précipité avec le sel de phosphore (page 68) sera donc nécessaire pour déterminer exactement auquel des deux métaux l'on a affaire.

L'*oxyde de cobalt* se dissout un peu dans la soude en lui communiquant une coloration bleue.

L'*oxyde de cuivre* fournit une masse verte, limpide, qui perd sa couleur et devient opaque en se refroidissant.

8° Examen avec la solution de cobalt.

La solution d'azotate de cobalt à 10 p. 100 s'emploie toutes les fois qu'une substance calcinée ou fondue sur le charbon laisse un résidu fixe incolore ou blanc, résistant à une flamme oxydante énergique.

Pour effectuer ce genre d'essai, on humecte une partie du résidu avec une seule goutte d'azotate, que l'on fait tomber à l'aide d'un agitateur à pointe effilée ; puis on élève la portion ainsi traitée à la plus haute température qu'il est possible d'atteindre, on laisse ensuite refroidir complètement et l'on observe la teinte communiquée à la matière par le sel de cobalt. Il arrive parfois que le résidu présente une teinte superficielle gris sale, que l'on devra faire disparaître en grattant la surface à l'aide d'un canif pour se rendre compte du coloris véritable dû au composé de cobalt.

Ce réactif, recommandé pour la première fois par Gahn, servira à caractériser surtout l'alumine, l'oxyde de zinc et la magnésie ; les réactions colorées qu'il fournit en présence d'un

certain nombre d'autres composés manquent malheureusement de netteté.

Nous énumérons ci-dessous les corps susceptibles de se colorer dans les conditions fixées plus haut sous l'influence du sel de cobalt.

Alumine. — Belle coloration bleue, caractéristique, pourvu que la matière reste infusible.

Phosphates, borates et silicates fusibles. — Perles transparentes colorées en bleu.

Oxyde et sels de zinc. — Belle coloration verte, caractéristique, lorsque la masse est complètement froide; à chaud la teinte est jaune verdâtre et elle reste telle à froid, très souvent, mais d'une façon tout à fait superficielle.

Oxydes d'étain. — Coloration vert bleuâtre.

Acide titanique pur. — Teinte vert jaunâtre.

Acides hyponiobique et niobique. — Teinte grise à chaud, vert sale à froid.

Composés oxygénés de l'antimoine. — Teinte gris jaunâtre; passant au vert foncé sale en présence d'étain, de zinc ou d'alumine.

Glucine. — Coloration bleu lilas clair lorsque le composé est absolument pur; dans le cas contraire teinte gris bleuâtre.

Baryte, strontiane, chaux, thorine, yttria, lanthane, didyme, cérite. — Teinte grise plus ou moins foncée.

Zircone. — Coloration noir violet assez difficile à distinguer des précédentes avec certitude.

Acide tantalique. — Coloration gris clair à chaud, devenant légèrement rose par le refroidissement. Les alcalis, même en petite quantité, communiquent à la masse une teinte noir bleuâtre.

Magnésie. — Coloration rose pâle assez caractéristique. Cette réaction ne devient suffisamment nette que si l'oxyde magnésien est exempt de quantités notables d'autres bases, si la chauffe a été énergique et si la masse est complètement refroidie au moment de l'observation.

§ 3.

RECHERCHES PARTICULIÈRES ET SÉPARATION DE QUELQUES CORPS

En outre des huit opérations que nous venons de décrire, on effectue avec l'aide du chalumeau quelques essais complémentaires, s'écartant plus ou moins des précédents par l'emploi d'autres réactifs ou par l'application de manipulations différentes. Ces essais ont pour but la détermination qualitative de certaines substances existant soit en quantité notable, soit à l'état de simples traces dans un mélange, dont la complexité est un obstacle à la netteté des réactions recommandées jusqu'ici. Nous en citerons quelques-uns.

Recherche du fluor. — Nous avons décrit plus haut les réactions fournies par les combinaisons de ce métalloïde dans le tube bouché ou dans le tube ouvert; il nous reste à rappeler un procédé recommandé par Terreil et susceptible de fournir entre des mains exercées d'excellents résultats. Il est fondé sur la propriété que possède le fluorure de bore, même à l'état de traces, de colorer la flamme en un beau vert intense.

Pour effectuer l'essai, on forme à l'extrémité du fil de platine une perle vitreuse à l'aide d'un mélange de bisulfate de potassium et de borax, on y incorpore la substance à examiner et on place le tout dans le dard du chalumeau. La plus faible trace de fluor se traduit alors par une coloration d'un vert intense, dont la durée est parfois si courte que cette réaction peut échapper à des yeux insuffisamment exercés aux essais de coloration des flammes.

Il est d'une importance extrême de n'employer pour la

recherche du fluor que du bisulfate de potassium absolument débarrassé d'acide sulfurique libre et d'humidité, par une fusion récente longtemps maintenue. On devra également se rendre compte par un essai préliminaire que le mélange du sel de potassium avec le borax ne communique à la flamme aucune teinte verte ou, dans les conditions les plus défavorables, ne donne qu'une très légère coloration vert livide, due à l'acide borique et facile à distinguer du vert intense que fournit le fluorure de bore. On devra enfin s'assurer si la matière d'essai peut communiquer elle-même une coloration verte à la flamme, par suite de la présence de cuivre, de baryum, etc.

Séparation du fer d'avec le cuivre et le nickel. — Les trois oxydes métalliques se trouvant ensemble dissous dans une perle de borax, on fait fondre cette dernière sur le charbon, on y ajoute un fragment de plomb et l'on soumet le tout au feu de réduction. Le cuivre et le nickel s'allient intégralement au plomb, tandis que le fer reste combiné au borax et lui communique la teinte verte caractéristique. Le cobalt n'est pas complètement éliminé dans ces conditions; il en reste parfois des quantités assez notables avec le fer et l'on obtient une perle verdâtre, qu'une addition d'étain et une chauffe au feu réducteur fait passer au bleu presque pur.

Séparation du fer d'avec le chrome et le manganèse. — Elle s'effectue par une attaque à l'aide d'un mélange de carbonate de sodium et de nitre sur la lame de platine. Le chrome se combine à l'état de chromate; le fer reste insoluble à l'état d'oxyde. Si l'on opère sur le charbon avec un mélange d'oxydes de fer et de manganèse, le premier se réduit à l'état métallique, le second forme un manganate soluble dans l'eau.

Détermination qualitative d'un mélange de fer, nickel et cobalt. — On rencontre assez souvent un mélange de ces différents métaux dans des minerais arseniés; pour les distinguer, on

peut suivre la marche suivante. La matière est fondue sur le charbon avec carbonate de sodium et arsenic ; il se produit un culot formé d'un mélange des trois arséniures métalliques, dont on effectue l'attaque sur le charbon à l'aide du borax dans la flamme oxydante. Le fer se dissout alors en premier lieu, communiquant au fondant une coloration vert jaunâtre. Le cobalt à son tour fait virer la perle du vert au bleu. On laisse refroidir la masse, on en sépare le culot métallique incomplètement dissous, dont l'attaque est reprise sur une autre partie du charbon à l'aide d'une nouvelle portion de borax, qui prend alors une teinte franchement bleue ; on renouvellera plusieurs fois le borax tant que la coloration bleue se manifestera ; puis, lorsque des stries brunâtres commenceront à apparaître dans la masse, on changera encore une fois le fondant, qui, en dernier lieu, ne présentera plus que les réactions du nickel.

Recherche du nickel en présence du fer, du manganèse et du chrome. — On opère exactement comme il est indiqué pour la séparation du fer d'avec le cuivre et le nickel. Le fer, le manganèse et le chrome restent dissous dans le borax, tandis que le nickel s'allie au plomb. Le culot obtenu est traité sur le charbon par le sel de phosphore en flamme oxydante et les colorations dues au nickel s'observent seules.

Recherche de petites quantités de cobalt en présence d'un excès de nickel et réciproquement. — 1° En présence de beaucoup de nickel, la coloration fournie par le cobalt aux perles de borax peut se trouver complètement masquée ; il sera facile de la faire apparaître dans la flamme réductive en ajoutant à la perle un petit fragment d'étain, qui s'empare du nickel. 2° La recherche d'une faible portion de nickel en présence d'une grande quantité de cobalt présente plus de difficulté. On devra ajouter à la perle de l'or métallique et chauffer longtemps sur le charbon au feu de réduction. Le globule métallique obtenu après refroidissement et séparation du fondant contient

le nickel, mais souvent aussi une légère quantité de cobalt. On le reprendra sur le charbon au feu d'oxydation avec le sel de phosphore. Si la perle se colore en bleu ou bleu verdâtre, on l'écrase après refroidissement et l'on sépare le grain d'or, qu'on recommence à chauffer avec le sel de phosphore. Après un ou plusieurs traitements semblables, suivant la quantité de cobalt entraînée, le fondant vitreux ne présente plus que la coloration jaune due au nickel.

Caractérisation du zinc en présence du plomb et du bismuth. — L'enduit blanc que fournit le zinc sur le charbon peut se trouver masqué par les auréoles jaunes du plomb ou du bismuth. Pour caractériser le zinc dans ces conditions, on humecte l'enduit avec quelques gouttes d'azotate de cobalt et on le soumet à un feu oxydant énergique. Le plomb et le bismuth se volatilisent alors et, après refroidissement, on aperçoit nettement la teinte verte du composé zinco-cobaltique. En prenant la précaution de mouiller préalablement le charbon avec la solution de cobalt à l'endroit où doivent se condenser les auréoles, la réaction gagne beaucoup en sensibilité.

Recherche du zinc en présence de l'antimoine. — Ces deux métaux donnent sur le charbon un enduit blanc, verdissant par le cobalt et non déplacé par la flamme oxydante ; il est donc nécessaire, pour caractériser le zinc, de se débarrasser de l'antimoine par un grillage préalable effectué sur le charbon.

Recherche du cadmium dans les minerais de zinc. — Pour caractériser le cadmium dans les minerais de zinc, on mettra à profit la plus grande volatilité du premier de ces métaux. On chauffera le minerai peu de temps sur le charbon au feu de réduction ; le cadmium se volatilisera alors en premier lieu et formera une légère auréole brun orange, bien avant que l'enduit blanc de zinc oxydé commence à se produire.

Séparation du vanadium d'avec le plomb et le cuivre. — Cette

séparation s'effectue tout naturellement sur le charbon à l'aide du carbonate de sodium, qui dissout le vanadium et pénètre souvent dans le charbon, tandis que les deux autres éléments restent à l'état de culot métallique.

Séparation du cuivre d'avec le plomb, l'antimoine, le bismuth, l'étain. — Le cuivre, en présence de l'antimoine, du plomb et du bismuth, se caractérise de la façon suivante :

On éliminera tout d'abord par volatilisation la plus grande quantité de ces derniers métaux en chauffant fortement le mélange au feu d'oxydation, puis on fondra le résidu avec de l'acide borique ou du borax au feu de réduction. Le plomb se dissout dans le fondant, le bismuth et l'antimoine s'éliminent par volatilisation, le cuivre seul reste sous forme de culot.

Pour retrouver des traces de cuivre dans un minerai quelconque, on ajoutera, après calcination préalable, un mélange formé de 2 parties de carbonate de sodium, 1 partie de borax et quelques milligrammes de plomb et l'on déterminera la fusion de l'ensemble sur le charbon en flamme réductrice. Le cuivre s'allie au plomb et forme un culot, que l'on traitera comme il est indiqué ci-dessus.

Pour séparer le cuivre de l'étain dans leurs alliages, on les chauffe au feu oxydant sur le charbon avec du sel de phosphore. Après plusieurs traitements successifs, l'étain est dissous et l'on obtient un culot de cuivre, qui ne retient plus que des traces d'étain.

Recherche de l'argent et de l'or dans les minerais. — Pour effectuer cette recherche, on mélange la substance à analyser avec 1 partie de borax et 10 parties de plomb pauvre grenaillé et l'on chauffe doucement sur le charbon au feu de réduction. Lorsque la scorie est bien liquide et le métal réuni, on transforme le feu de réduction en feu d'oxydation. Le soufre, l'arsenic, l'antimoine, le zinc se volatilisent alors, tandis que le fer, l'étain, le cobalt, une portion du nickel et du cuivre s'oxydent et passent dans le fondant. Le plomb

retient l'or, l'argent et la plus grande partie du nickel et du cuivre. On laisse refroidir et l'on sépare à l'aide de la pince le culot métallique de la scorie. On aplatit l'alliage de plomb, argent et or en le frappant avec le marteau sur le tas d'acier, jusqu'à ce qu'il soit absolument débarrassé de la scorie qui peut le souiller, puis on le soumet à la coupellation.

Les coupelles sont obtenues en comprimant à l'aide du pilon, dans des cavités creusées dans le charbon, de la cendre d'os (phosphate de calcium) en poudre fine ; on y place le plomb argentifère et l'on chauffe très lentement d'abord; puis on élève la température, mais seulement après fusion du plomb. Le cuivre, le nickel sont alors entraînés dans la coupelle par la litharge qui prend naissance sous l'action du feu oxydant. L'or et l'argent restent seuls en dernière analyse sous forme d'un bouton métallique, qui doit être sphérique et se séparer aisément du support. Il est souvent nécessaire d'effectuer l'essai sur deux coupelles successives, le métal se trouvant généralement noyé après quelques instants de chauffe sur la première coupelle par un excès de litharge, qui ne peut pénétrer dans le phosphate de calcium chauffé sur une trop faible surface.

Le globule de métal précieux fourni par la coupellation peut être blanc, jaune clair ou jaune d'or. Dans le premier cas, il sera constitué par de l'argent pur ou mêlé d'une faible proportion d'or; dans le second, par un alliage des deux métaux; enfin, dans le troisième cas, par de l'or seul ou allié à une petite quantité d'argent. Pour constater dans un globule d'argent la présence de faibles quantités d'or, on l'attaque dans un verre de montre par l'acide azotique, qui dissout le premier de ces métaux, tandis que l'or reste inattaqué sous forme de poudre noire ; on le lave à plusieurs reprises par décantation, on le traite par quelques gouttes d'acides azotique et chlorhydrique, on évapore lentement à sec, on reprend par une goutte d'eau et on ajoute finalement un peu de sulfate de fer ; l'or se trouve caractérisé par une coloration bleue de la liqueur due à la réduction du métal. S'agit-il de rechercher des traces d'ar-

gent dans un excès d'or, on effectuera l'attaque du bouton métallique par de l'eau régale, qui dissoudra l'or et laissera l'argent sous forme de chlorure blanc soluble dans l'ammoniaque.

Recherche de l'étain. — Lorsque l'étain existe en faible proportion dans un minerai, il est parfois très difficile d'obtenir sa réduction sur le charbon à l'aide du carbonate de sodium seul ; cette difficulté est surtout sensible, lorsqu'on a affaire à des minerais de tantale, de titane, d'uranium. Une addition de borax en faible quantité facilitera alors beaucoup la réduction et la réunion du métal cherché, tandis que les oxydes d'uranium, de titane, etc., se dissoudront dans le fondant vitreux.

CHAPITRE II

ESSAIS A LA LAMPE A GAZ

§ 4.

La lampe à gaz permet de réaliser avec moins de fatigue une partie des réactions que l'on obtient au moyen du chalumeau ; elle se prête en outre à quelques expériences d'un genre un peu différent et qui, combinées à divers essais simples de voie humide, peuvent être très utiles pour les recherches qualitatives.

C'est à Bunsen que l'on doit l'instrument et la méthode de recherches dont nous allons parler. Il fit connaître, en 1855, la lampe qui a gardé son nom et, en 1866 (1), la méthode d'*essai pyrognostique*, à laquelle on a peu ajouté depuis, mais dont l'emploi s'est généralisé.

La *lampe*, appelée aussi le *bec* ou le *brûleur* Bunsen, très employée dans les laboratoires à cause de sa simplicité et de la haute température qu'elle peut développer, est disposée de manière que le gaz d'éclairage et l'air se trouvent mélangés avant d'arriver à l'endroit où s'opère la combustion. Le gaz ne donne pas alors une flamme éclairante et susceptible de déposer de la fumée sur un corps froid, mais au contraire une flamme bleuâtre et très chaude, qui s'élève rapidement au dessus du brûleur.

L'appareil (fig. 23) est composé d'un tube vertical T en laiton de 12 à 14 centimètres de hauteur et de 8 à 10 milli-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXVIII, p. 257.

mètres de diamètre, porté sur un pied de fonte F. Une tubulure horizontale H fixée dans le pied et reliée à un tube de caoutchouc amène le gaz au bas d'un petit ajutage A disposé verticalement, qui le lance suivant l'axe du brûleur. Le tube de laiton présente, à la hauteur de l'ajutage ou un peu au-dessous, deux orifices latéraux O et O′ qui donnent passage à l'air venant du dehors; celui-ci est entraîné avec le gaz, auquel il se mélange dans la longueur du tube. Pour faciliter le mélange, Bunsen a recommandé de terminer l'ajutage par un système de trois fentes partant du centre, sous des angles de 120°; il s'opère moins bien avec un orifice cylindrique, comme le font souvent les constructeurs.

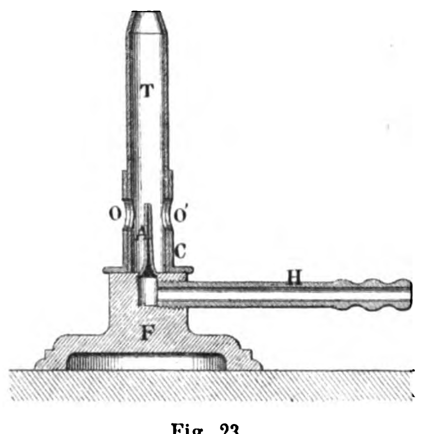


Fig. 23.

Le brûleur est muni, la plupart du temps, d'une couronne métallique C, placée à la base du tube vertical, mobile autour de son axe et percée de deux ouvertures, qui peuvent ou se placer en face des ouvertures fixes du tube de laiton pour laisser passage à l'air ou, au contraire, les recouvrir plus ou moins, lorsqu'on a fait tourner la pièce mobile.

On peut alors ouvrir ou fermer à volonté l'admission de l'air et ouvrir de même plus ou moins le robinet d'admission pour le gaz, ce qui permet de régler convenablement les proportions relatives du comburant et du combustible. On fera en sorte d'obtenir une flamme longue ou courte, suivant les cas, mais toujours très chaude et très peu brillante.

L'absence de virole mobile dans un brûleur ne permet pas de faire varier dans des limites aussi larges la longueur de la flamme; si l'on diminue la vitesse et la proportion du gaz en fermant partiellement le robinet d'admission, la flamme

descend de l'extrémité du tube de laiton à l'extrémité de l'ajutage, où le gaz brûle sans mélange préalable avec l'air. Pour remédier à ce petit accident, il faut éteindre la flamme complètement, puis rouvrir davantage le robinet, de manière à augmenter la vitesse du courant gazeux, qui peut être alors rallumé sans inconvénient au sortir du brûleur.

On peut aussi éviter la rentrée de la flamme, en plaçant sur le haut du tube une toile métallique formant chapeau au-dessus duquel on enflamme le mélange gazeux, ou en employant un modèle de brûleur construit par Wiesnegg qui permet de régler à la fois et proportionnellement l'admission du gaz et celle de l'air.

Pour empêcher les oscillations de la flamme au-dessus du brûleur, on se sert souvent d'une sorte d'écran ou de cheminée en forme de tronc de cône, formée d'une feuille métallique enroulée, qu'on pose sur trois ou six bras rayonnant autour du centre et disposés à quelque distance au-dessous de l'extrémité du tuyau. La partie supérieure de cette sorte de cheminée protège le bas de la flamme sur une hauteur de 2 centimètres environ.

CONSTITUTION DE LA FLAMME

La flamme peu éclairante, que l'on obtient en ouvrant les orifices d'accès de l'air, présente la forme d'un cône très allongé, au centre duquel on aperçoit un cône sombre (fig. 24).

Ce cône intérieur I est formé par le mélange froid d'air et de gaz combustible en excès. Son enveloppe, très mince en bas et présentant la plus grande épaisseur vers l'extrémité du cône sombre, est constituée par les gaz en combustion.

Bunsen a montré qu'on pouvait distinguer, dans la flamme proprement dite, *cinq régions* jouissant de propriétés différentes et une sixième région spéciale dans certains cas :

1° La base B de la flamme, où la température est peu élevée à cause du courant d'air froid venant du bas et à cause de la

proximité immédiate du tube métallique, qui enlève beaucoup de chaleur par conductibilité. Dans cette région, les substances les plus volatiles donnent seules des vapeurs qui peuvent colorer la flamme, tandis que d'autres substances moins volatiles, en mélange avec les premières, ne se vaporisent pas et ne masquent pas la première coloration : elles se manifestent, au contraire, par leur coloration particulière, quand on porte l'essai plus loin de la base de la flamme.

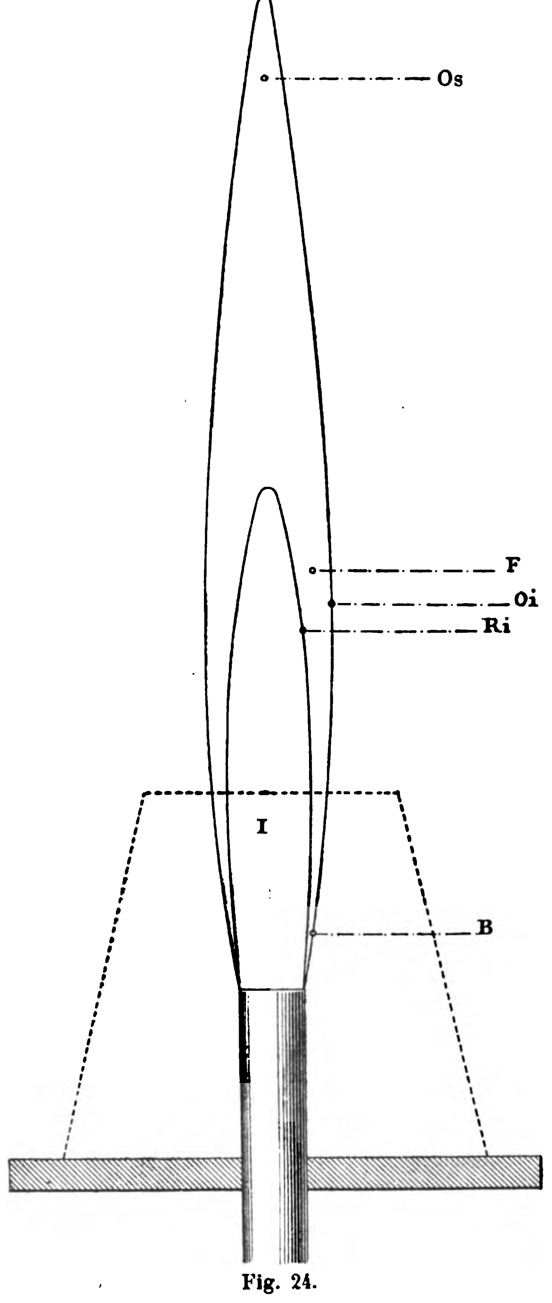


Fig. 24.

2° Le *champ de fusion* F, situé un peu au-dessus du tiers de la flamme, près de la pointe du cône sombre et à égale distance des surfaces interne et externe de la flamme. C'est là que règne la plus

haute température et qu'il convient de porter les substances, dont on veut essayer la fusibilité, la volatilité, le pouvoir émissif pour la lumière.

3° et 4° Les *régions inférieures d'oxydation* et *de réduction*, situées sur le *bord externe* O_i et sur le *bord interne* R_i du champ de fusion. La première convient bien pour la fusion des perles vitreuses avec oxydes métalliques; la seconde pour la réduction des oxydes, soit dans les fondants vitreux, soit sur le charbon. Cependant, les gaz réducteurs s'y trouvent mêlés d'air atmosphérique et n'agissent pas avec une grande énergie.

5° Le *champ d'oxydation supérieur* O_s près de la pointe de la flamme. On y fait le grillage des substances qui sont en quantité assez grande et qui n'exigent pas une très haute température (tandis que le champ d'oxydation inférieur O_i sert plutôt aux petites quantités de matière à essayer à température élevée, dans les perles, par exemple). Le maximum d'effet oxydant s'obtient en ouvrant complètement les orifices d'accès de l'air.

6° Lorsqu'on ferme peu à peu les orifices d'entrée de l'air, on voit se produire, au bout du cône sombre, une pointe éclairante R_s (fig. 25) qui s'allonge graduellement; mais il ne faut pas aller jusqu'au point où un tube rempli d'eau froide s'y couvrirait de noir de fumée. Cette région ne contient pas d'oxygène libre et renferme des parcelles de charbon incandescentes; elle a un pouvoir réducteur plus grand que la région inférieure de réduction R_i; c'est le *champ de réduction supérieur*, qui constitue une sixième région dans la flamme anormale. On s'en sert pour réduire les métaux qu'on veut recueillir sous forme d'*enduits* métalliques.

En résumé, on peut, en se servant habilement des différentes parties de la flamme normale ou rendue puissamment réductive, obtenir les mêmes effets d'oxydation et de réduction qu'avec le chalumeau, avec des températures au moins aussi élevées.

Mais ces températures très élevées ne s'obtiennent sur la matière à essayer qu'à la condition d'employer des corps de très faibles dimensions, dont la surface rayonnante soit

très petite, et des supports très fins ou très peu conducteurs de la chaleur.

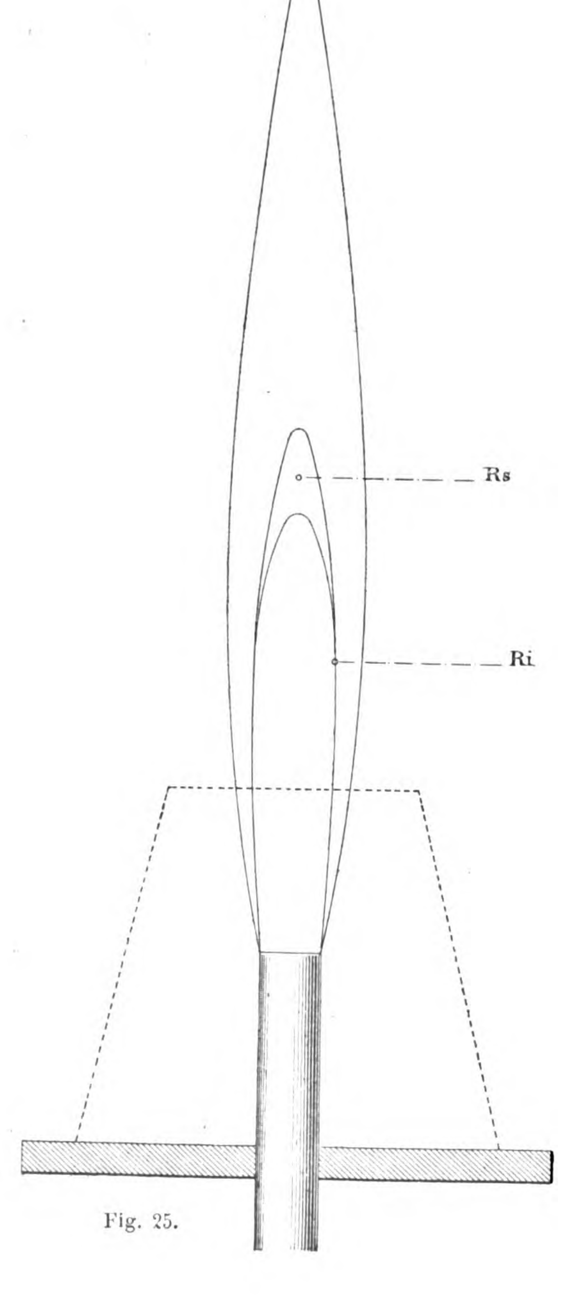


Fig. 25.

SUPPORTS

Pour examiner l'action de la flamme, on prend donc une petite parcelle d'un corps, on la place à l'extrémité d'un mince fil de platine, dont l'épaisseur est à peine plus grande que celle d'un crin de cheval (3 mètres pesant 1 gramme), ce fil est coupé en morceaux de 6 à 8 centimètres de longueur, que l'on soude d'une part dans un étroit tube de verre, tandis que l'extrémité restée libre est légèrement aplatie et recourbée, ou roulée en boucle ou en spirale (fig. 26).

Pour les corps qui attaqueraient le platine, on emploie une petite

baguette d'amiante, à peu près grosse comme le quart d'une allumette ordinaire, insérée dans un petit tube de verre (fig. 27).

Les substances qui décrépitent doivent être réduites en poudre fine, que l'on enveloppe dans un petit morceau de papier à filtre humide, d'un centimètre carré de surface ; ce dernier est brûlé ensuite avec précaution, soit au bout de la pince de platine, soit entre deux petits anneaux que l'on fait au fil de platine. Il reste une masse agglomérée qui peut être chauffée directement dans la flamme.

Fig. 26.

Pour essayer un liquide, on en prend une petite goutte avec la boucle du fil de platine un peu aplatie, on évapore lentement au voisinage de la flamme, sans faire bouillir, et on introduit le résidu sec dans la flamme.

Fig. 27.

Pour certains essais de réduction, on emploie des tubes de verre étirés et très minces, fermés à l'une de leurs extrémités, longs de 4 à 5 centimètres et larges de 3 à 4 millimètres.

Lorsque les corps doivent être chauffés longtemps dans une région déterminée de la flamme, on se sert d'un support à bras horizontal, disposé de manière à porter soit un petit tube avec fil de platine ou d'amiante, soit un tube d'essai (fig. 28). On peut remplacer ce support par une simple pince en bois à ressort, portant une petite baguette de verre ou de métal et glissant le long d'une tige cylindrique en bois, à pied assez large et suffisamment lourd (fig. 29).

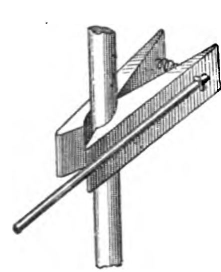


Fig. 29.

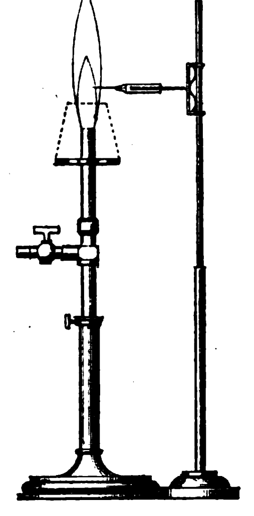


Fig. 28.

Les essais de réduction s'effectuent commodément à l'aide

de petites baguettes de charbon, dont Bunsen a indiqué le mode de préparation. On enlève le bout phosphore d'une allumette, on en frotte le bois avec un cristal non effleuri de carbonate de sodium, qu'on fait fondre au bord de la flamme ; puis on introduit dans la flamme la petite baguette sodée tout en la faisant tourner sur elle-même, le bois se carbonise et s'imprègne du sel fondu. La tige mince de charbon ainsi préparée se trouve préservée de la combustion, au moins dans une certaine mesure, par la glaçure de soude. C'est à son extrémité que se place l'essai.

On emploie pour condenser les métaux ou les oxydes métalliques, volatilisés sous l'action de la flamme, un gros tube d'essai, que l'on remplit d'eau, ou une capsule en porcelaine de 10 à 15 centimètres de diamètre, vernissée à l'extérieur.

RÉACTIFS

Les principaux réactifs employés pour l'analyse à la lampe à gaz sont les suivants :

Le carbonate de sodium, le sodium, le magnésium et le noir de fumée, servant aux essais faits exclusivement par la voie sèche ;

L'iodure de phosphore tombé en déliquescence et renfermé dans un flacon à large ouverture ; le sulfure d'ammonium, l'ammoniaque, placés dans des flacons de forme spéciale ; l'acide azotique étendu (densité 1,15) ; une solution neutre ou alcaline de protochlorure d'étain et une solution d'azotate d'argent, servant à produire les réactions qui appartiennent à la voie humide.

§ 5.

MARCHE SYSTÉMATIQUE DES OPÉRATIONS

Cinq opérations différentes pourront être effectuées à l'aide de la lampe, ce sont :

1° La réduction dans le tube fermé ;

2° La réduction sur la baguette de charbon ;

3° La production d'enduits ou taches métalliques sur une surface refroidie ;

4° La production de taches d'oxydes dans des conditions analogues ;

5° Enfin les essais de coloration de la flamme.

Les opérations 2, 3 et 4 seront complétées par quelques réactions de voie humide et l'ensemble de ces essais permettra de caractériser avec rapidité et certitude un grand nombre d'éléments.

Nous ne rappellerons ici que pour mémoire les essais en tubes bouchés et ouverts, avec perle de borax, sel de phosphore, ou carbonate de sodium sur le platine, déjà signalés au sujet de l'emploi du chalumeau. Ces essais se font à la lampe à gaz avec une facilité au moins égale et conduisent aux mêmes résultats dans des conditions toutes semblables.

1° Réduction dans le tube.

Les petits tubes fermés sont employés pour obtenir la réduction de diverses substances, qui ne peuvent pas être soumises directement à la flamme, par exemple les composés du mercure, du phosphore, du soufre, etc. La matière pulvérisée, seule ou mêlée à du carbonate de sodium sec et à du

noir de fumée ou encore contenant un petit fragment de sodium ou un fil de magnésium, est introduite au fond de l'un de ces petits tubes et chauffée, au besoin jusqu'à ce que le verre commence à se ramollir; la réaction est ordinairement marquée par un phénomène d'incandescence; on laisse refroidir, on brise le tube et on examine la matière.

Le *mercure* donne ainsi de petites gouttelettes métalliques dans les parties froides du tube.

Le *soufre* réduit par le charbon et le carbonate de sodium forme du sulfure alcalin qui, placé sur une lame d'argent et humecté d'eau, donne naissance à une tache brune ou noire.

Le *sélénium* et le *tellure* produiraient un effet semblable sur l'argent. Il faut d'ailleurs avoir vérifié que le carbonate de sodium que l'on emploie est parfaitement exempt de sulfate.

Les *phosphates*, réduits au contact du sodium ou du magnésium, donnent un phosphure, qui, humecté d'eau, dégage l'odeur caractéristique de l'hydrogène phosphoré.

2° Réduction sur la baguette de charbon.

C'est par réduction sur la baguette de charbon que les essais se font le plus souvent. Voici comment on opère pour étudier le résidu métallique fixe susceptible de prendre naissance dans ces conditions :

On mélange un peu de la matière à essayer réduite en poudre fine avec une égale quantité de carbonate de sodium humecté d'eau, en se servant d'un couteau d'acier et écrasant dans le creux de la main. On prend de ce mélange une quantité grosse comme un grain de millet et on l'applique à l'extrémité de la baguette de charbon.

On fait fondre d'abord dans la région inférieure d'oxydation O_1, puis on transporte à travers le cône sombre dans la partie opposée la plus chaude de la région inférieure de réduction R_1. Quand on a reconnu par le bouillonnement de la soude que la réduction est terminée, on ramène l'essai dans le cône obscur,

où on le laisse refroidir. Il ne reste plus qu'à séparer le bout de charbon soumis à la flamme et à le broyer avec quelques gouttes d'eau dans un petit mortier d'agate; puis on examine le métal réduit, débarrassé du charbon par une lévigation faite avec soin. On se rend compte de la couleur et de la malléabilité du métal, on s'assure s'il est magnétique, on l'attaque par une goutte d'acide et on le soumet à quelques réactions de voie humide.

Métaux réduits sans fusion. — Le fer, le nickel, le cobalt, le platine et les métaux qui l'accompagnent dans sa mine se présentent après lévigation sous forme de poudre non fondue. Les trois premiers sont magnétiques, le platine, le palladium, le rhodium et l'iridium ne le sont pas.

La poudre *de fer* est noire; traitée sur une plaque de verre ou de porcelaine ou plus simplement sur une feuille de papier blanc par de l'acide azotique étendu, elle se dissout et forme par évaporation une tache jaune bleuissant sous l'action du ferrocyanure de potassium. Si la tache jaune formée est traitée successivement par une goutte de soude, par les vapeurs de brome, puis finalement par la soude, elle ne subit aucun changement.

Le *nickel* se présente généralement sous forme de paillettes brillantes, dues à l'action du pilon sur les grains métalliques réduits. Il se dissout, comme le fer, sous l'action de l'acide azotique, mais donne naissance à une tache verte, noircissant sous l'action de la soude et du brome.

Le *cobalt*, dont l'aspect diffère très peu de celui du nickel, fournit une tache rose en présence de l'acide azotique; tache virant au noir au contact de la soude et du brome.

L'*iridium* fournit une poudre grise, insoluble dans les acides et dans l'eau régale, inattaquable par le bisulfate de potassium.

Le *rhodium*, qui présente les mêmes caractères d'insolubilité par voie humide, est difficilement attaqué par fusion avec le bisulfate de potassium. La masse fondue se dissout dans l'eau en lui communiquant une coloration rose.

Le *platine* fournit une masse spongieuse, soluble dans l'eau régale en donnant une liqueur faiblement colorée que le protochlorure d'étain fait virer au jaune brun. La solution platinique, additionnée d'une goutte de cyanure de mercure, puis d'ammoniaque, donne un précipité jaune clair immédiat.

Le *palladium* se présente sous l'aspect d'une masse grise spongieuse, soluble dans l'acide azotique chaud. La solution traitée par le cyanure de mercure et l'ammoniaque fournit un précipité blanc soluble dans un excès de réactif. Le protochlorure d'étain colore la solution azotique en bleu, vert ou brun, suivant la quantité de réactif employée. La solution régale fournit par concentration un précipité orangé sale, d'aspect cristallin.

Métaux réduits sous forme de globules fondus. — L'or, l'argent, le cuivre et l'étain se retrouvent, après traitement de leurs composés sur la baguette carbonisée, sous forme de globules métalliques fondus. L'or est jaune, le cuivre rouge, l'argent et l'étain sont blancs et brillants.

Le globule d'*or* est malléable, soluble seulement dans l'eau régale. La solution d'or, évaporée à sec et reprise par l'eau, donne, avec le chlorure d'étain, un précipité généralement brun rouge de pourpre de Cassius; le sulfate de fer y produit une coloration bleue due à la réduction du chlorure d'or.

Le culot de *cuivre* est très malléable, soluble dans l'acide azotique, en donnant une liqueur bleue, que le ferrocyanure de potassium fait passer au brun rouge, couleur du précipité de ferrocyanure de cuivre.

L'*argent* est également très malléable; soluble dans l'acide azotique, il précipite par addition d'acide chlorhydrique à l'état de chlorure blanc, noircissant à la lumière et soluble dans l'ammoniaque.

L'*étain* présente l'aspect d'un globule blanc très malléable, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique en fournissant une liqueur qui, additionnée d'une trace d'azotate de bismuth, puis de soude, abandonne un précipité noir.

3° Production de taches métalliques.

Les éléments volatils, réductibles par le charbon et par l'hydrogène, peuvent être condensés sous forme de dépôts noirs à la surface d'une capsule de porcelaine refroidie.

En général, pour produire un *dépôt métallique*, on introduit au moyen du fil d'amiante une petite quantité de l'essai dans la partie étroite de la région supérieure de réduction R_s; en même temps, de l'autre main, on place immédiatement au-dessus, dans la même région, une capsule en porcelaine de 10 à 15 centimètres de diamètre, à parois minces et vernies extérieurement, que l'on remplit d'eau froide. Les métaux volatilisés forment à la surface de la porcelaine un dépôt plus épais au centre que sur les bords; un dépôt un peu épais porte le nom d'*enduit*, on appelle *auréole* un dépôt très léger et en quelque sorte vaporeux.

Lorsqu'on veut obtenir une quantité notable de métal, il convient de remplacer la capsule de porcelaine par un gros tube à essai (fig. 30), contenant de l'eau avec quelques fragments de marbre pour empêcher les soubresauts pendant l'ébullition. Le tube est maintenu à l'aide d'un support immédiatement au dessus du fil d'amiante portant l'essai, rendu également fixe à l'aide d'un support. Puis on dispose la lampe de façon à placer la substance étudiée et la base du tube à essai dans la flamme de réduction. On effectuera plusieurs prises d'essais successives pour avoir plus de matière réduite déposée sur le tube, si cela est jugé utile pour la suite des expériences qualitatives.

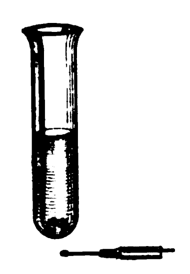


Fig. 30.

Le *tellure*, l'*antimoine* et l'*arsenic* fournissent un dépôt noir à bord brun, le *sélénium*, un enduit rouge cuivre à bord rouge brique; ces quatre éléments sont à peine solubles dans l'acide azotique étendu.

Le *bismuth* et le *thallium* se déposent sous forme d'enduit

noir à bord brun, le *mercure* donne une auréole grise; ces trois métaux se dissolvent lentement dans l'acide azotique.

Le *plomb*, le *cadmium*, l'*indium* fournissent des dépôts d'un noir brun, immédiatement solubles dans l'acide azotique de densité 1,15.

4° Production des taches d'oxydes, leur transformation en iodures et sulfures.

On place la matière d'essai dans la région supérieure d'oxydation O_2, on dispose immédiatement au-dessus la capsule froide, sous laquelle il se forme ainsi un dépôt d'oxyde. On a soin de réduire l'étendue de la flamme d'autant plus que la quantité de matière soumise à l'essai est plus petite.

Les *taches d'oxydes* sont généralement blanches ou jaunâtres; elles peuvent souvent se différencier par le mode d'action d'une goutte de protochlorure d'étain, seul ou en solution alcaline, qui agit comme réducteur; parfois aussi on les distingue par l'action de l'azotate d'argent, dont on dépose une goutte sur l'enduit d'oxyde et que l'on soumet ensuite à un courant d'air mêlé de vapeurs ammoniacales par insufflation dans un petit flacon à demi rempli d'ammoniaque (fig. 31); le tube où l'on souffle descend au fond du flacon, tandis que le tube de sortie des vapeurs ammoniacales prend naissance près du bouchon.


Fig. 31.

Le *tellure* fournit un oxyde blanc, qui, traité par le chlorure d'étain, devient noir par réduction.

Le *sélénium* donne une tache blanche, sur laquelle le protosel d'étain en solution neutre produit une teinte rouge brique, virant au noir en présence de la soude.

L'*antimoine* se dépose à l'état d'oxyde blanc, que la solution d'azotate d'argent n'altère pas.

L'*arsenic* donne une tache blanche, qui, traitée par l'azotate d'argent, fournit un dépôt rouge brique d'arséniate d'argent. Le chlorure d'étain neutre ou alcalin ne change pas la coloration blanche de la tache d'arsenic.

Le *bismuth* donne un oxyde blanc jaunâtre, que la solution tartro-sodique de chlorure d'étain fait virer au noir.

Le *thallium* fournit une tache qui reste blanche après traitement par le sel d'étain.

Le *plomb* se condense à l'état d'oxyde jaune clair, blanc en présence de l'étain.

Le *cadmium* fournit une tache brune à bord blanc, devenant noire au contact de l'azotate d'argent.

Le *zinc* donne naissance à un dépôt blanc, même après traitement par le protochlorure d'étain.

L'*indium* fournit un oxyde blanc jaunâtre, blanc après traitement par l'étain.

Les taches d'oxydes peuvent être transformées en *iodures* en posant la capsule sur l'ouverture d'un flacon à large goulot, habituellement fermé à l'émeri, dans lequel on a mis de l'iodure de phosphore. Ce composé se transforme par l'humidité de l'air en acide phosphoreux et acide iodhydrique gazeux, qui d'abord fume à l'air, mais perd à la longue cette propriété, quand il a absorbé une trop grande quantité d'eau; il la reprend par addition d'anhydride phosphorique. Sous l'action de l'acide iodhydrique en vapeur, les taches d'oxydes prennent, en se transformant en iodures, des teintes différentes : jaune, rouge, brune, que l'on devra noter. On observera également la manière dont ces iodures disparaissent sous l'action de l'haleine et reparaissent lorsqu'on chauffe légèrement; on essayera l'action de l'air ammoniacal, pour voir si la couleur disparaît, change lentement ou subsiste au contraire.

L'iodure de *tellure* est brun, il disparaît sous l'action du souffle, et reparaît quand on chauffe légèrement. L'ammoniaque fait disparaître la tache d'iodure.

L'iodure de *sélénium*, brun comme celui de tellure, ne disparaît pas complètement au souffle et résiste à l'action de l'ammoniaque.

L'iodure d'*antimoine*, rouge orangé, se dissout dans la vapeur d'eau condensée, se montre de nouveau par dessiccation

sous l'influence d'une douce chaleur et disparaît en présence de l'ammoniaque.

L'iodure d'*arsenic*, de couleur jaune, se comporte en présence de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque comme celui d'antimoine.

L'iodure de *bismuth* donne une tache bleu brunâtre à bord légèrement rosé, disparaissant passagèrement au souffle. L'ammoniaque fait virer la teinte au rouge ou au jaune brun après dessiccation.

L'iodure de *mercure*, rouge et jaune, ne disparaît pas sous l'action de l'humidité, mais passagèrement sous celle de l'ammoniaque.

L'iodure de *thallium*, jaune citron, ne se dissout ni dans la vapeur condensée, ni dans l'ammoniaque.

Le *plomb* donne un iodure jaune, sur lequel l'humidité n'a aucune action, mais que l'ammoniaque fait disparaître passagèrement.

Les taches fournies par le *cadmium* et le *zinc* sont blanches dans tous les cas.

Les taches d'*indium* sont blanc jaunâtre avant et après leur traitement par l'ammoniaque.

On obtient des taches de *sulfures* en soumettant les taches d'iodures à un courant d'air, que l'on a saturé de vapeurs de sulfure d'ammonium par insufflation à travers un flacon de ce réactif. On peut chauffer légèrement la capsule et souffler pour chasser l'excès de réactif. On constate si les taches de sulfures sont noires, jaunes, rouges, oranges, blanches, etc. et si elles sont solubles ou non dans une goutte de sulfure d'ammonium déposée à l'aide d'une baguette de verre.

Le sulfure de *tellure* est noir brunâtre ; celui de *sélénium* jaune orangé ; celui d'*antimoine* orangé et celui d'*arsenic* jaune citron. Ces quatre sulfures se dissolvent dans le sulfure d'ammonium.

Le sulfure de *bismuth* est d'un brun marron ; celui de *mercure* absolument noir ; celui de *thallium* noir avec un bord gris bleuté ; celui de *plomb*, d'abord rouge brun, devient finalement noir ; celui de *cadmium* est jaune citron ; ceux d'*indium*

et de *zinc* sont blancs. Tous ces sulfures sont insolubles dans le sulfure d'ammonium.

5° Coloration de la flamme.

Nous avons étudié (page 60), en parlant de l'analyse au chalumeau, les teintes différentes que les divers composés métalliques sont susceptibles de communiquer à la flamme; nous avons vu que les sels de même espèce ont la propriété de fournir une teinte déterminée, dont l'intensité seule varie avec l'acide combiné à la base considérée; que les chlorures d'une façon générale, à cause de leur plus grande volatilité, fournissent le maximum d'intensité colorante, tandis que les sulfates, phosphates, silicates ou carbonates insolubles ne colorent la flamme que très faiblement et, dans certains cas, d'une façon insensible; enfin nous avons indiqué quelques substances permettant d'exalter la sensibilité des réactions colorées fournies par la flamme. Nous rappellerons donc simplement ici que les silicates alcalins, généralement impropres à colorer les flammes, deviendront aptes à fournir la réaction du métal contenu, si on les mélange à du sulfate de calcium pur, par suite de la formation d'un silicate de calcium et d'un sulfate alcalin plus volatil, et que les sulfates alcalino-terreux se comportent d'une façon analogue, lorsqu'on les humecte d'acide chlorhydrique, surtout après exposition de quelques instants dans la flamme réductrice.

La flamme incolore de la lampe à gaz, qui se prête très bien à la recherche des caractères de coloration des flammes, devient, entre des mains exercées, un excellent réactif pour déceler les principaux éléments d'un mélange plus ou moins complexe de sels alcalins et alcalino-terreux.

On parviendra, par exemple, ainsi à reconnaître dans un mélange : la potasse, la soude, la lithine, la strontiane et la baryte sans se servir de verres teintés :

On commence par placer la matière tangentiellement à la base de la flamme. Aussitôt la partie supérieure de la



flamme prend une teinte violette et rouge carmin, qui se manifeste par des éclairs colorés se produisant successivement et rapidement, dus au potassium et au strontium. Après ces éclairs, la flamme se colore pendant un instant, sur le bord extrême, en un beau rouge pourpré fourni par la lithine. Si l'on plonge alors la substance plus profondément dans la flamme, celle-ci prend dans toute sa hauteur la teinte jaune rougeâtre de la soude, tandis que l'on distingue facilement autour du fil de platine servant de support la teinte violacée du potassium. Peu à peu la teinte de la soude se mélange de rouge, et le rouge pourpré de la lithine reparaît pendant quelque temps. Enfin en dernier lieu, la baryte communique une teinte vert jaunâtre, qui se maintient très longtemps (Terreil).



CHAPITRE III

ESSAIS AU SPECTROSCOPE

§ 6.

La troisième méthode de recherches dont nous avons à parler ici, est l'*Analyse spectrale*. D'une sensibilité extrême, elle a ouvert à la chimie des voies nouvelles et a considérablement agrandi son domaine, permettant même de découvrir quels sont les éléments qui entrent dans la composition de l'atmosphère lumineuse des astres.

HISTORIQUE

Cette méthode d'analyse est fondée sur une série de découvertes, que nous ne pouvons rappeler ici que très brièvement (1).

Au commencement de ce siècle, on savait que la lumière est décomposée par un prisme transparent en une série de rayons colorés, dont l'ensemble constitue le spectre lumineux, depuis les rayons rouges, qui sont les moins réfrangibles, jusqu'aux rayons violets, dont la longueur d'onde est la plus petite. Depuis, on a reconnu l'existence de rayons invisibles à l'œil au delà du violet et en deçà du rouge; les premiers (rayons ultra-violets) sont chimiquement actifs, les seconds (rayons infra-rouges) sont purement calorifiques.

(1) On en trouvera l'historique complet dans l'excellent *Traité élémentaire de spectroscopie*, de Georges Salet (Masson, 1888).

En 1802, Wollaston découvrit des raies obscures dans le spectre produit par la lumière solaire. Fraunhofer les étudia et les dessina avec une très grande précision (1814). Observant ensuite le spectre fourni par les étoiles fixes, il y remarqua des raies distinctes de celles qu'il avait trouvées à des places invariables dans toute lumière émanée du soleil, soit directement, soit après réflexion. Il en tira la conclusion que ces raies n'étaient pas produites par l'action de l'atmosphère terrestre, mais avaient leur origine dans les astres eux-mêmes; c'était la première conquête d'une méthode nouvelle, la *spectroscopie céleste*, qui devait être développée par Kirchhoff et rendre de si grands services à l'astronomie physique et à la cosmologie.

En ce qui concerne la spectrochimie des corps terrestres, les premières observations furent faites en 1752 par Thomas Malvill sur les flammes colorées par le sel marin et le nitre; elles furent répétées en 1822 par Brewster, qui inventa la lampe monochromatique à alcool salé, et, à la même époque, par Herschell et par Talbot, qui trouvèrent dans les rayons colorés par les sels, et principalement les chlorures des différents métaux, un caractère spécifique de ces métaux.

Wollaston avait remarqué, en 1802, que l'étincelle électrique fournit un spectre à raies brillantes assez nombreuses; Talbot, en 1834, observa des spectres très brillants et différents les uns des autres, en foudroyant par l'étincelle de minces feuilles de quelques métaux (or, cuivre, zinc). Un an après, Wheatstone, à qui sont dues les premières remarques importantes sur ce sujet, montra que le spectre de l'étincelle est caractéristique pour chaque métal constituant la matière des pôles et qu'il reste identique dans l'air, dans l'hydrogène et dans le vide; il est donc produit par le métal lui-même, volatilisé et non brûlé, comme on aurait pu le croire. Wheatstone donna un diagramme des principales raies brillantes obtenues dans les différentes régions du spectre avec le mercure, le zinc, le cadmium, le bismuth, l'étain, le plomb.

De nouvelles observations sur les spectres des flammes et

des étincelles électriques furent faites par Allen Miller (1845), Foucault (1849), Masson (1853), Angström (1853), Swan (1855), Robiquet (1859). Masson se servit le premier des courants induits et d'un condensateur pour produire les étincelles; il dessina les spectres fournis par quelques métaux et par l'air humide. Angström reprit les mêmes expériences; il décrivit avec exactitude un plus grand nombre de spectres (azote, hydrogène, oxygène, anhydride carbonique); il distingua nettement les raies dues aux métaux et celles qu'il faut attribuer aux gaz traversés par l'étincelle; enfin il expliqua la production des spectres d'absorption, dont Foucault avait, peu d'années auparavant, découvert l'existence par son expérience célèbre sur le renversement de la raie du sodium.

Après avoir observé la coïncidence constante de la raie brillante jaune du sodium avec la raie obscure du spectre solaire, étudiée et dénommée raie D par Fraunhofer, Foucault avait placé un tube rempli de vapeur de sodium entre le spectroscope et une source de lumière intense, capable de fournir un spectre continu, comme du platine incandescent; il vit alors le spectre traversé par une raie d'un noir intense occupant exactement la place de la raie D. La vapeur de sodium absorbe donc avec énergie les vibrations lumineuses qu'elle est elle-même capable d'émettre à l'incandescence. Angström montra que cela était une conséquence des principes établis par Euler et, quelques années plus tard (1859), Kirchhoff en fit la théorie d'une manière définitive.

En 1859, van der Willigen montra que les étincelles de la bobine de Ruhmkorff, éclatant entre des électrodes de platine mouillées de diverses solutions salines, donnent les spectres des métaux qui y sont contenus, spectres contenant, en dehors des raies propres aux métaux, des bandes différentes, que l'on sait aujourd'hui devoir être attribuées aux combinaisons métalliques.

C'est alors que Bunsen et Kirchhoff, groupant les principales découvertes faites avant eux et y ajoutant eux-mêmes beaucoup par leurs propres travaux, firent voir que l'examen

du spectre des vapeurs portées à l'incandescence au moyen des flammes pouvait devenir un véritable procédé d'analyse qualitative d'une extrême sensibilité.

L'analyse spectrale était fondée; elle se compléta plus tard par les travaux de plusieurs savants, qui, utilisant l'étincelle électrique dans des conditions variées, rendirent ce procédé de recherche applicable à un grand nombre de métaux et de métalloïdes dont on n'avait pas obtenu de spectres caractéristiques avec les flammes. Elle conquit bientôt une très grande et très juste popularité, grâce aux découvertes qu'elle permit de réaliser: Kirchhoff reconnut dans l'atmosphère solaire une grande partie des métaux terrestres; Bunsen, en se servant du brûleur qu'il avait imaginé, découvrit deux nouveaux métaux alcalins, le cæsium et le rubidium (1860); Crookes aperçut le thallium (1861); Reich et Richter, l'indium (1864). Plus tard, l'étincelle électrique employée dans la spectroscopie servit à d'autres découvertes, entre lesquelles il faut citer surtout celle du gallium par Lecoq de Boisbaudran (1875) et la distinction de plusieurs métaux rares du groupe de l'yttrium.

Bunsen et Kirchhoff dotèrent en même temps la nouvelle science d'un appareil commode, qu'ils appelèrent le *spectroscope* et qui est resté l'instrument d'observation usuel pour toutes les recherches spectrales. Cet appareil était d'ailleurs presque identique à celui que Masson avait imaginé quelques années auparavant (1854) et dont il s'était servi pour ses recherches de photométrie (1); mais les deux illustres professeurs de Heidelberg y ajoutèrent un dispositif spécial permettant de déterminer beaucoup plus rapidement la position approximative des raies au moyen d'une échelle micrométrique transparente (2).

Ce perfectionnement, rendant l'usage de l'appareil beaucoup plus facile, contribua à le vulgariser dans les laboratoires. Nous allons le décrire avec les améliorations qui y ont été

(1) *Annales de chimie et de physique*, t. XL.
(2) *Annales de chimie et de physique* (1860), et Poggendorf's *Annalen*, t. CX.

apportées depuis par de savants constructeurs, soit en vue de le rendre plus maniable, soit dans le but d'en augmenter la puissance.

SPECTROSCOPE

Kirchhoff et Bunsen ont fait construire les deux premiers modèles d'instruments destinés à l'observation des spectres lumineux. On en a établi d'autres sur le même principe, mais avec quelques dispositions différentes, suivant l'usage auquel ils sont destinés.

Le spectroscope le plus usité pour les recherches analytiques est encore celui des deux inventeurs. Il est composé de quatre pièces portées sur une plateforme circulaire avec support à trois pieds (fig. 32).

Un prisme triangulaire P en flint à angles de 60° est fixé au centre de la plateforme, et recouvert ordinairement d'un tambour cylindrique T ou prismatique en cuivre, noirci intérieurement, présentant trois fenêtres disposées devant les trois faces du prisme.

Autour du prisme sont disposés horizontalement deux tubes collimateurs C et C′ et une lunette L.

L'un des tubes C porte du côté du centre une lentille convergente et du côté opposé deux lames en laiton, qu'on peut rapprocher ou écarter au moyen d'une vis V, de manière à laisser une fente étroite, devant laquelle se place la source lumineuse S à observer.

Le second tube C′ est muni, à son extrémité la plus éloignée du prisme, d'une lame de verre avec échelle divisée horizontale, qu'on illumine au moyen d'une bougie ou d'une flamme de gaz éclairante E, placée immédiatement à côté. Une feuille d'étain recouvre la lame de verre, de manière à ne laisser de transparence qu'au micromètre.

La lunette contient un objectif et un oculaire pour observer les rayons lumineux, après qu'ils ont été réfractés et dispersés par le prisme; son grossissement est de 8 diamètres en géné-

ral. En même temps que le spectre lumineux, arrive à l'œil de l'observateur l'image du micromètre, qui s'est réfléchie sur la face même du prisme par laquelle sortent les rayons réfractés. Les deux images se forment donc au même point et l'échelle peut ainsi servir à fixer exactement la position des différentes raies du spectre.

En général, on s'arrange de façon que les 50 premières

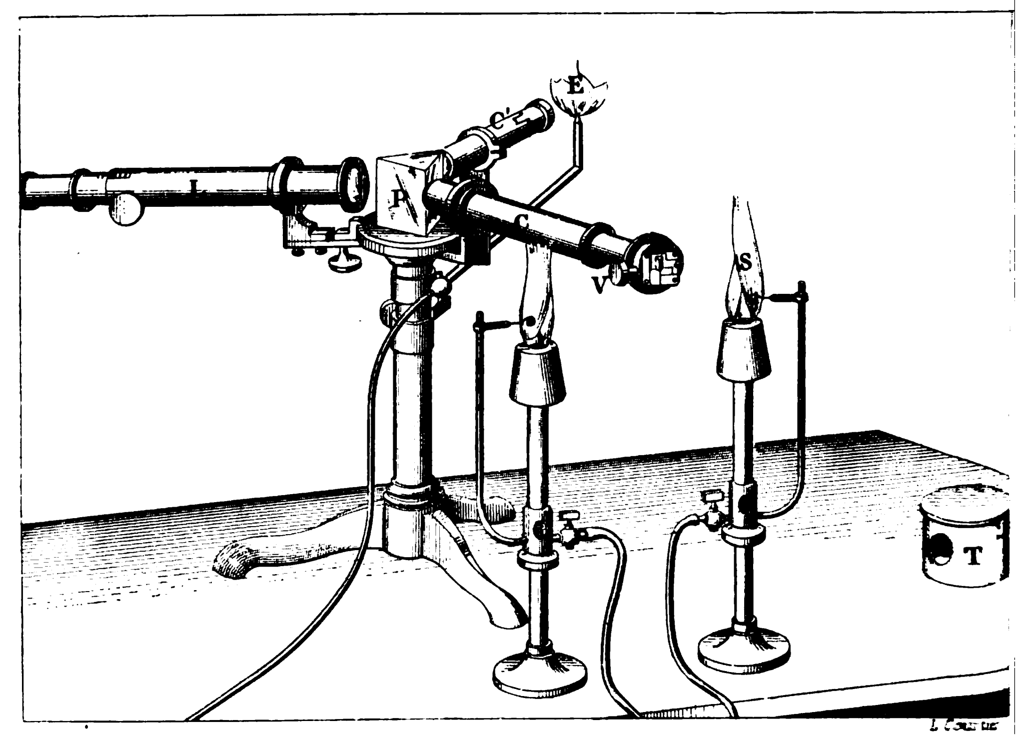


Fig. 32.

divisions de l'échelle comprennent toute la partie visible du spectre jusqu'à la raie D de Fraunhofer, correspondant exactement avec le trait marqué 50; mais la position des raies varie un peu avec l'angle du prisme et le pouvoir dispersif, pour les diverses couleurs spectrales, du verre dont il est formé; elle est donc en réalité différente d'un instrument à l'autre, malgré les soins apportés à leur construction.

Pour la fixer d'une façon rigoureuse et scientifique indépendamment des instruments, on est convenu d'énoncer la longueur d'onde à laquelle correspond chaque raie, au lieu de la division de l'échelle sur laquelle elle s'applique. Les longueurs d'onde (λ) sont exprimées en millionièmes de millimètre.

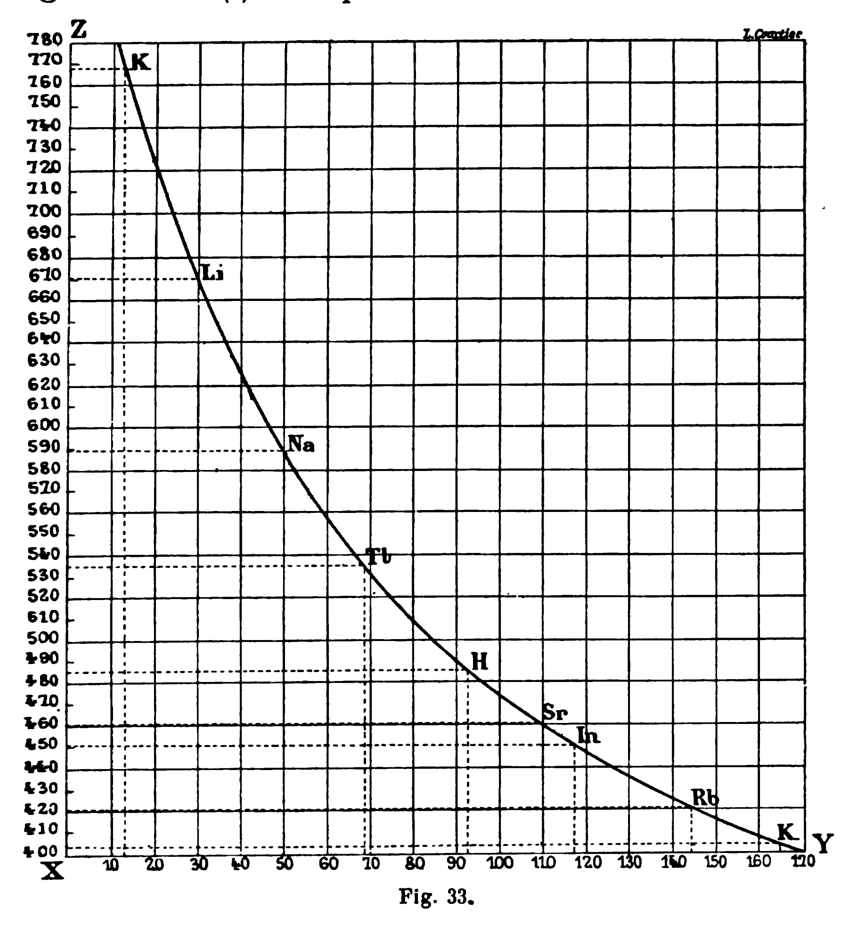


Fig. 33.

Comme l'observation directe fait connaître les degrés micrométriques de l'instrument qu'on emploie, il faut savoir traduire ces degrés en longueurs d'onde correspondantes et réciproquement. C'est à quoi l'on arrive aisément par une construction de courbe faite une fois pour toutes avec soin sur un papier quadrillé au millimètre.

Sur la ligne horizontale XY (ligne des abscisses), on porte les divisions de l'échelle micrométrique, que l'on inscrit de 10 en 10, chaque division étant représentée par un millimètre. Sur la ligne verticale XZ (ligne des ordonnées), on porte les longueurs d'onde de 400 à 780 en les inscrivant également de 10 en 10 et représentant l'unité par un demi-millimètre. On observe ensuite sur l'échelle la position exacte d'une raie caractéristique, par exemple la raie double du sodium, et on régle à l'aide d'une vis de rappel la position du micromètre, de manière que le milieu de l'intervalle des deux raies soit exactement en face de la division 50. Cela fait, on porte 50 sur la ligne des abscisses et 589,2 sur celle des ordonnées. On recommence sur une série d'autres raies obtenues avec différents métaux, en portant chaque fois aux abscisses le degré observé de l'échelle et aux ordonnées la longueur d'onde calculée, qu'on trouve dans les traités de physique (Tables de Thalén). En réunissant ces points, on obtient une courbe continue d'autant plus exacte que le nombre des points de repère aura été plus grand. Cette courbe permettra de déterminer immédiatement la longueur d'onde qui correspond à une division observée de l'échelle ou réciproquement ; car il est bien facile de trouver sur la feuille, avec une grande approximation, l'ordonnée du point dont on connaît l'abscisse ou réciproquement.

La figure 33 est la reproduction réduite de la courbe que fournit l'un des spectroscopes employés à l'École des Mines ; elle a été établie en partant des données ci-dessous :

RAIES OBSERVÉES	Divisions du micromètre.		Longueurs d'ondes
Potassium α raie rouge.	14		768
Lithium raie rouge.	30		670,6
Sodium raie jaune	50	(milieu des deux raies).	589,2
Thallium raie verte.	69		535
Hydrogène raie bleue.	93		486
Strontium raie bleue.	110		461
Indium α raie indigo.	117		451
Rubidium raies violettes.	145	(milieu des raies)	422
Potassium raie violette	164		404

L'échelle de cette figure, sur papier quadrillé au millimètre, convient bien pour les métaux alcalins; elle serait trop petite pour fixer avec assez de précision la place des raies des métaux proprement dits. Pour ceux-ci, on peut recommander de construire la courbe du spectroscope à une échelle trois fois plus grande.

Spectroscopes à plusieurs prismes. — Lorsque l'on veut obtenir un spectre très étalé, dans le but d'en étudier avec soin une région particulière, il devient indispensable d'employer des spectroscopes dont le pouvoir dispersif est accru par l'emploi de plusieurs prismes disposés sur une même plate-

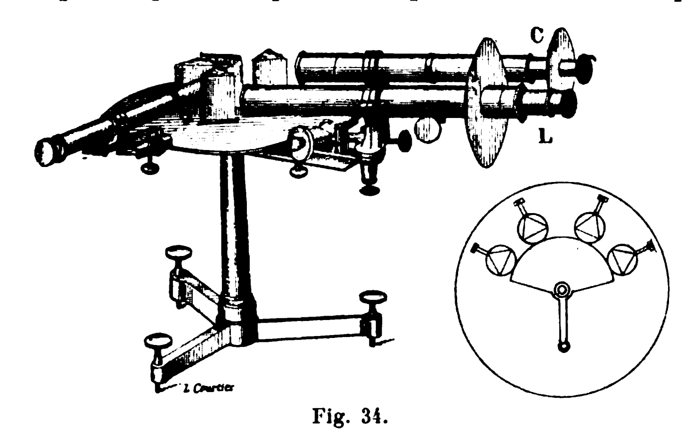


Fig. 34.

forme à la place du prisme unique de Kirchhoff, de manière que les rayons lumineux passant par le collimateur C (fig. 34) les traversent tous successivement avant d'entrer dans la lunette L. Les déviations successives s'ajoutant, la dispersion est plus forte, le spectre plus étendu, mais beaucoup moins éclairé à cause de son développement et des pertes qu'a subies dans son parcours le faisceau lumineux. Aussi ces instruments ne sont-ils employés que pour l'étude des sources lumineuses très intenses. Ils sont d'ailleurs construits d'une façon telle qu'il est toujours facile de n'employer qu'une partie des prismes en déplaçant le collimateur.

La dispersion avec un même prisme étant naturellement plus grande vers le violet que vers le rouge, il est bon de

l'augmenter de ce dernier côté par l'emploi de deux prismes et de la réduire du côté des rayons violets par la suppression de l'un d'eux, suppression qui s'obtiendra par un simple mouvement de vis du spectroscope. Une trop grande dispersion aurait le très grave inconvénient de faire disparaître les raies du violet (A. de Gramont, v. p. 117).

Spectroscopes à vision directe. — Dans ce genre spécial d'appareils, la lunette L et le collimateur C (fig. 35), au lieu d'être plus ou moins inclinés, se trouvent exactement en prolongement l'un de l'autre, ce qui donne à l'ensemble l'apparence d'une simple lunette et rend les observations plus commodes, surtout celles qui ont en vue l'analyse des corps célestes.

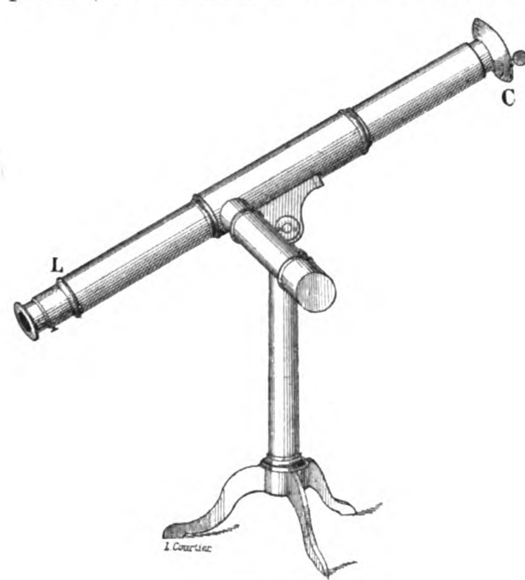


Fig. 35.

Pour annuler la déviation sans détruire la dispersion, Amici employait un prisme multiple composé d'un prisme en flint placé entre deux prismes en crown. Hoffmann a construit un prisme multiple comprenant deux éléments en flint et trois en crown. Enfin, Thollon, par un dispositif particulier de réflexions et de réfractions, créa un instrument d'une merveilleuse puissance, permettant de distinguer nettement plus de 4.000 raies obscures dans le spectre solaire.

De petits spectroscopes à vision directe (fig. 36 et 37) sont employés pour les études de chimie minérale; ils sont dépourvus de supports, le micromètre se trouve placé dans la

lunette même, au point où se forme l'image réelle du spectre, les tubes de l'instrument peuvent rentrer les uns dans les autres comme ceux d'une longue-vue et l'ensemble peut être facilement mis dans la poche.

Comparaison des spectres. — Lorsqu'en examinant le spectre d'une substance on veut le comparer à celui d'un élément connu, qu'on croit être de même nature, on peut produire simultanément les deux spectres dans deux flammes différentes ; l'une d'elles est placée en face de la fente, l'autre sur le côté (fig. 32, p. 106) ; mais on renvoie les rayons parallèlement aux premiers à l'aide d'un petit prisme à réflexion totale P, qui peut se rabattre sur la fente du collimateur en n'en couvrant que la moitié (fig. 38). Les deux spectres horizontaux vus dans la lunette se placent l'un au-dessus de l'autre et, s'ils sont identiques, on le reconnaît aussitôt à ce que leurs raies d'égale réfrangibilité sont dans le prolongement les unes des autres.



Fig. 36.

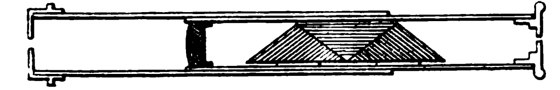


Fig. 37.

Cette comparaison expérimentale peut d'ailleurs être remplacée par l'examen de la position exacte des raies de la substance que l'on étudie et la mise en parallèle de ces raies avec celles correspondant aux divers éléments dont les spectres ont été décrits ou dessinés dans de semblables conditions. Mais il importe alors de rapporter les mesures à la même échelle ou à la table des longueurs d'onde correspondantes, en se servant de la construction graphique qui a été décrite plus haut (p. 107). Il faut aussi avoir soin de ne comparer que

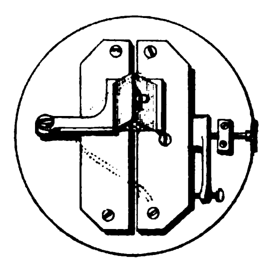


Fig. 38.

des spectres obtenus dans des conditions semblables, soit avec une flamme, soit avec l'étincelle électrique; car les raies d'un même métal ne sont pas toutes identiques à des températures très différentes.

---

§ 7.

SOURCES DE CHALEUR ET DISPOSITIFS GÉNÉRAUX

On emploie généralement, comme source de chaleur dans l'analyse spectrale, la flamme presque incolore du brûleur Bunsen. Ce dernier doit avoir une cheminée de 9 millimètres de diamètre et de 90 millimètres de hauteur, en laiton, en verre blanc et dur, ou, mieux encore, en platine; on devra d'ailleurs tenir compte des raies que la substance dont est formée la cheminée, est susceptible de donner, afin d'en pouvoir faire abstraction dans l'examen ultérieur des spectres; le platine, dans ces conditions, ne fournit pas de raies, ce qui simplifie l'observation.

La flamme, rendue très peu éclairante, est placée à 5 centimètres environ en avant de la fente du spectroscope, le sommet du brûleur étant un peu au-dessous du bord inférieur de la fente. Comme l'intérieur de la flamme donne des raies spéciales dues au carbone, après les avoir observées, on déplace doucement le bec Bunsen jusqu'à ce que les raies aient complètement disparu. C'est alors le bord de la flamme qui se trouve en face de la fente, et c'est là que l'on introduira la substance à examiner.

La substance est en poudre ou en dissolution. On y plonge l'extrémité d'un fil de platine, terminé en boucle ou contourné en spirale (fig. 39) et soudé par l'autre extrémité à un petit tube de verre, qu'on tient à la main ou mieux qu'on fixe horizontalement à un support métallique (fig. 40), composé par exemple d'un pied massif P et d'une tige verticale T, le long de laquelle peut se déplacer une glissière à ressort R, portant une petite tige horizontale H, sur laquelle on enfile le tube à fil de platine. Le fil métallique est choisi plus ou moins fin suivant les cas. Un fil de $0^{mm},2$ à $0^{mm},4$ de diamètre convient pour des substances peu volatiles, parce qu'il s'échauffe mieux qu'un fil plus gros. On emploiera celui-ci de préférence pour les corps très volatils, afin qu'ils disparaissent un peu plus lentement et qu'on ait mieux le temps d'observer les raies du spectre.

Fig. 39.

Fig. 40.

Mais le plus souvent c'est du défaut de volatilité que viennent les difficultés d'observation; si les chlorures, bromures, iodures et fluorures se prêtent fort bien aux déterminations, par contre, les hydrates, les carbonates et les sulfates donnent des spectres beaucoup moins intenses, les borates, les phosphates et les silicates ne se volatilisent que difficilement. On peut vaincre partiellement cette difficulté, soit en employant le brûleur modifié par Debray avec introduction d'oxygène destiné à produire dans la combustion du gaz une température très élevée, soit en transformant par des réactifs appropriés les composés fixes en sels volatils;

l'acide chlorhydrique par exemple servira à attaquer les oxydes, l'acide fluorhydrique sera employé pour la transformation des silicates.

C'est aussi dans le but de provoquer une volatilisation suffisante qu'on substitue souvent à la flamme du gaz l'étincelle électrique produite au moyen d'une bobine d'induction ou quelquefois celle donnée par une bouteille de Leyde. On augmente encore l'intensité de l'étincelle en interposant un condensateur dans le circuit induit; mais, à mesure que la lumière devient plus vive, il convient de réduire davantage l'ouverture de la fente par laquelle les rayons pénètrent vers le prisme et la lunette.

Lorsqu'on observe au spectroscope l'étincelle qui jaillit entre deux boules d'un même métal, on distingue les raies propres au métal, surtout au voisinage des pôles, et, en même temps, les raies propres au milieu gazeux, surtout dans la partie médiane de l'étincelle. Avec des boules de métaux différents, on verrait les raies de l'un et de l'autre.

Si les deux pôles de même métal, de platine par exemple, étaient mouillés par la dissolution d'une substance à étudier, on verrait encore simultanément les différentes raies des électrodes, de la substance et du milieu gazeux, et l'on n'obtiendrait le spectre isolé de la substance qu'en retranchant les raies du platine et celles du milieu gazeux.

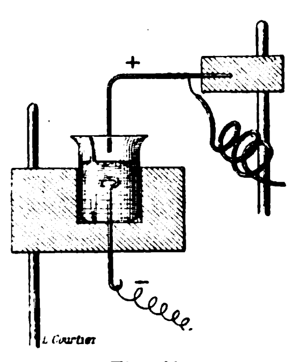
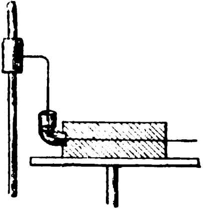


Fig. 41.

Lecoq de Boisbaudran, à qui l'on doit de très importants travaux sur l'analyse spectrale des corps, a indiqué une disposition simple et commode pour étudier les spectres produits par l'étincelle électrique. Il la fait jaillir entre deux fils de platine (fig. 41), dont l'un formant le pôle négatif est au dessous et l'autre au-dessus de la surface d'une solution

concentrée de la substance. Cette solution peut être placée dans un petit tube de verre recourbé (fig. 42) dont l'extrémité fermée est engagée dans un morceau de liège.


Fig. 42.

Il a aussi employé une petite nacelle de platine formant l'un des pôles, dans laquelle la substance pouvait être maintenue en fusion et au-dessus de laquelle il disposait le fil de platine formant l'autre pôle.

Delachanal et Mermet ont conseillé l'emploi d'un petit tube à essai, dont le fond est traversé par un fil de platine placé dans un tube de verre capillaire un peu plus long que le fil lui-même (fig. 43). La solution à étudier ne doit pas noyer complètement le tube de verre, dans lequel elle monte par capillarité et au-dessus duquel on place, à une faible distance, un second fil de platine, servant d'électrode positive, soutenu et protégé par un tube de verre terminé au dehors par une petite masse métallique. Les tubes de Delachanal et Mermet présentent l'avantage de permettre la conservation de diverses solutions types, dont on se sert comme termes de comparaison; malheureusement, lés spectres qu'ils fournissent sont presque toujours troublés par suite de l'attaque du tube capillaire sous l'action de l'étincelle.

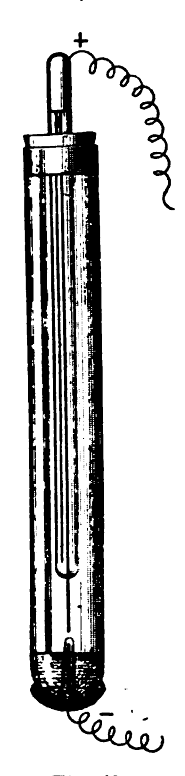


Fig. 43.

Demarçay a indiqué une disposition qui permet de donner plus d'intensité à l'étincelle d'induction et d'apercevoir les raies de corps qui ne seraient pas visibles dans les circonstances ordinaires.

La différence consiste en ce que Demarçay fait usage, pour la bobine d'induction destinée à donner les étincelles, d'un fil inducteur beaucoup plus gros qu'on ne

le faisait auparavant (4 millimètres de diamètre) (1) ; ou bien, avec le fil ordinaire, il emploie des condensateurs, de manière à augmenter l'extra-courant de rupture du fil inducteur (2) et à obtenir des étincelles d'induction de température élevée. On se règle sur l'aspect de l'étincelle de rupture.

On se sert d'une petite mèche métallique (fig. 44) formée de fils de platine de $0^{mm},15$, dont on tord ensemble huit brins; on en fait une cordelette, qu'on roule en un cercle de 5 à 6 millimètres de diamètre et dont on recourbe l'extrémité en un crochet de 3 à 4 millimètres de hauteur. On pose la mèche dans une petite cuiller en platine, qui reçoit la solution à étudier, dont on n'emploie que quelques gouttes, la dissolution étant assez étendue pour ne pas risquer de donner un champignon de matière solide à l'extrémité de la mèche. On fait jaillir l'étincelle entre cette dernière et un gros fil de platine servant d'électrode positive. Ces mèches et le fil de platine doivent être nettoyés avec grand soin, à l'eau régale faible, à l'acide fluorhydrique ou au bisulfate de potassium, suivant les cas.

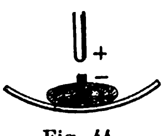


Fig. 44.

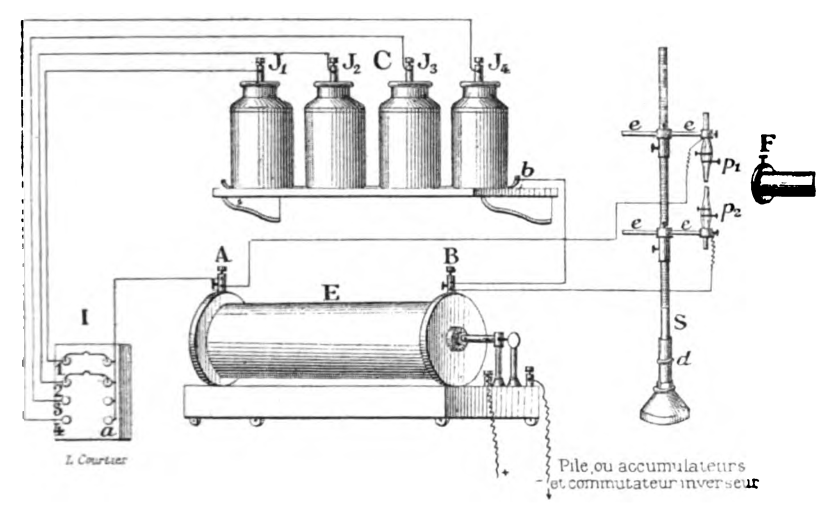
Arnaud de Gramont (3) effectue la détermination qualitative directe des éléments constituant les minéraux par l'examen spectroscopique de l'étincelle produite entre deux fragments aussi petits que ceux employés pour les essais au chalumeau.

Les appareils producteurs de l'étincelle sont constitués par : 1° une pile de 4 à 6 éléments Trouvé au bichromate; 2° une bobine E (fig. 45) à fil inducteur de $2^{m},75$ et de résistance égale à $0^{\omega},20$, et à fil induit de 443 mètres et de 3.200 ohms, elle est susceptible de fournir des étincelles de 3 à 4 centimètres; 3° un condensateur C formé de jarres de verre recouvertes de papier d'étain et dont on peut faire varier la surface de condensation à l'aide d'un interrupteur I

(1) *Comptes rendus*, t. II, p. 1023 et 1069 (année 1884).
(2) *Comptes rendus*, t. I, p. 1293 (année 1885).
(3) Thèse soutenue devant la Faculté des sciences, le 20 juin 1895

à godets de mercure et cavaliers mobiles (représenté pour plus de clarté en perspective cavalière.)

Le support S comporte deux pinces à bouts de platine



Fig, 45.

(p_1 et p_2) ouvrant par pression et permettant de maintenir les fragments soumis à l'essai à une distance de 1 millimètre. Pour les sels fondus, les pinces (p_1 et p_2) sont remplacées par deux gros fils de platine aplatis, recouverts du sel et inclinés au-dessus de la flamme (fig. 46).

Un spectroscope ordinaire F à un prisme est suffisant pour la détermination des éléments principaux.

Pour la recherche des éléments accessoires contenus en *faible quantité*, A. de Gramont a dû faire usage d'un spectroscope à deux prismes composés, donnant un écartement des deux raies du sodium égal à une division du micromètre. Pour la partie la plus réfrangible (entre $\lambda = 420$ et $\lambda = 394$), l'absorption considérable de la lumière nécessita la suppression de l'un des prismes et, par suite, la diminu-

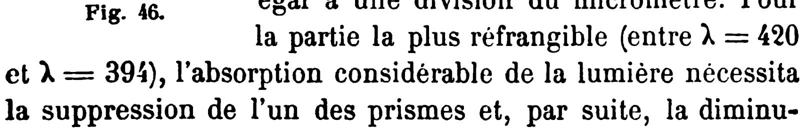
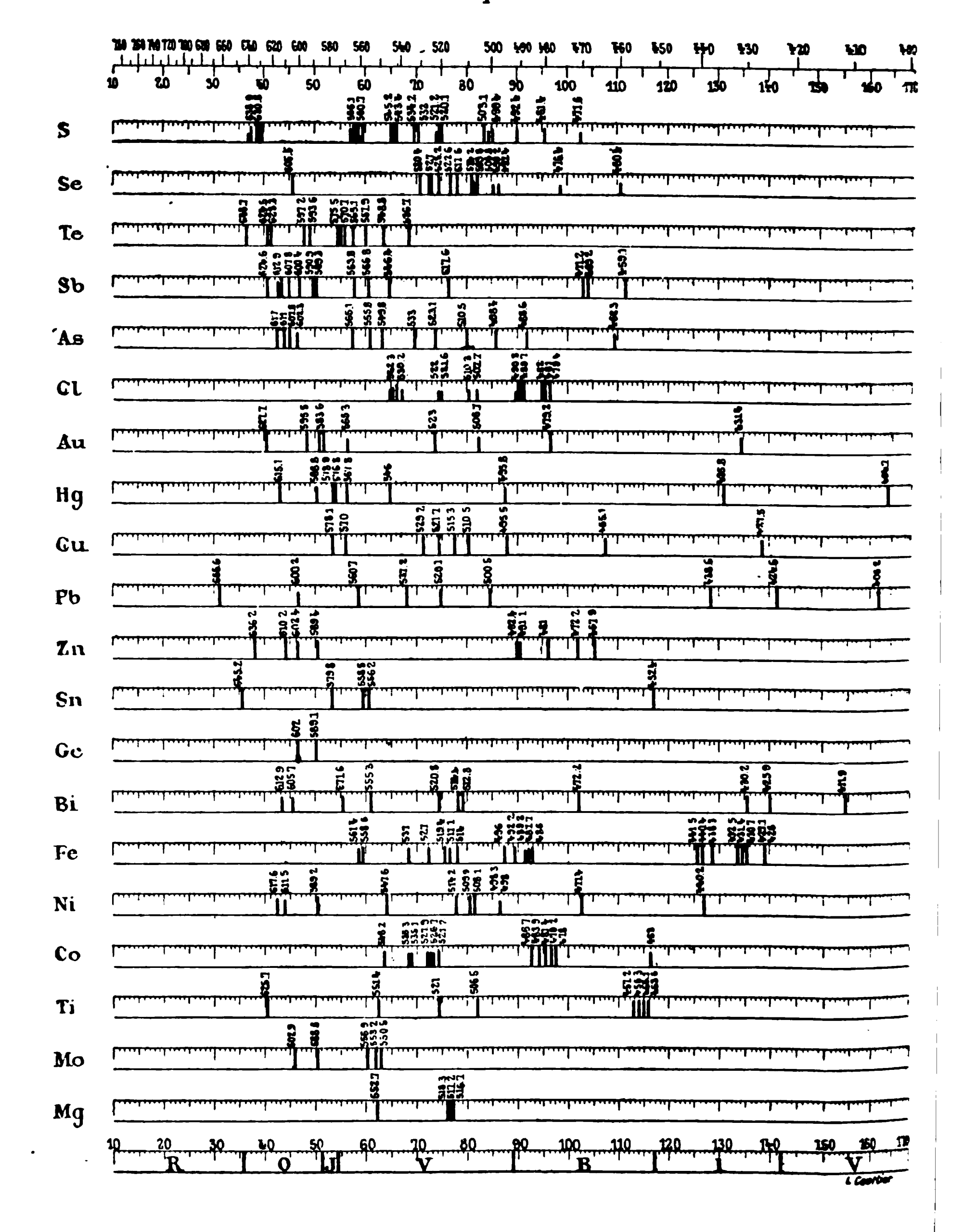


Fig. 46.

Raies caractéristiques des principaux métalloïdes et métaux obtenues à l'aide de l'étincelle condensée par la méthode de A. de Gramont.



tion du pouvoir dispersif, de telle sorte que les raies D ne présentaient plus qu'un écartement d'un tiers de division.

A. de Gramont a montré ainsi qu'un grand nombre de minéraux métallifères, conducteurs ou volatilisables dans l'étincelle, peuvent donner de bons spectres; que les métalloïdes, dans l'étincelle condensée, donnent leurs raies comme les métaux et que de faibles proportions d'un élément sont souvent discernables par ce procédé.

Spectres des gaz.

Spectres des gaz. — On a lieu, pour certaines recherches scientifiques, d'observer le spectre des gaz et l'on prend

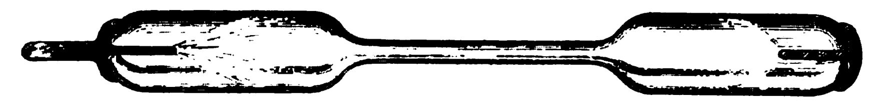


Fig. 47.

alors des dispositions spéciales. On se sert de tubes larges reliés entre eux par des tubes demi-capillaires (fig. 47), contenant à l'état de raréfaction le gaz que l'on veut étudier. Les extrémités de ces tubes sont munies de conducteurs en platine destinés à être mis en relation avec une bobine de Rhumkorff (Plücker) (fig. 48), ou bien ils sont enveloppés de feuilles de clinquant qui communiquent avec les pôles de la bobine d'induction (Salet) (fig. 49). Dans les deux cas, pendant le passage des étincelles, on observe avec le spectroscope, dont la fente a été placée devant la partie fine

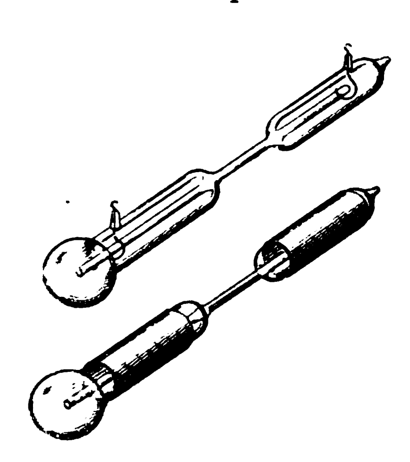


Fig. 48 et 49.

des tubes, où le gaz devient incandescent en fournissant un spectre d'émission très brillant.

On peut d'ailleurs opérer à la pression ordinaire, dans des tubes excitateurs renfermant deux fils de platine en peu longs et un peu forts, soudés dans le verre et dont les extrémités ne sont distantes que de 2 ou 3 millimètres (fig. 50); ces tubes sont fermés à la lampe, après qu'ils ont été remplis du gaz à essayer.

Dans ces expériences plus encore que dans les autres, il est bon d'opérer à l'abri de toute lumière étrangère. On se place, à cet effet, dans une chambre, dont les ouvertures peuvent être fermées par des rideaux noirs, ou, si cela présente des

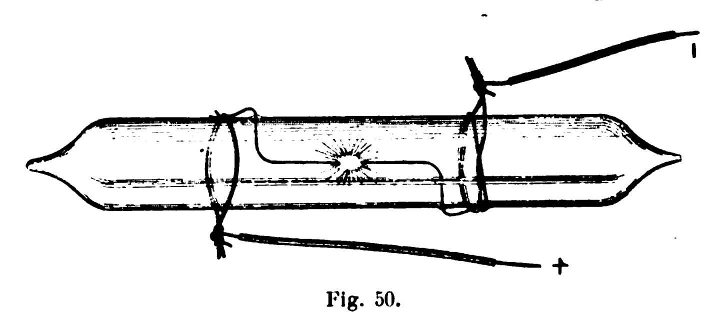


Fig. 50.

difficultés, on recouvre le spectroscope d'un drap noir présentant seulement trois ouvertures pour le passage des trois tubes.

Une série de tubes, contenant des gaz différents, est préparée et conservée pour servir de terme de comparaison; on n'oubliera pas cependant qu'après un certain temps de service, les spectres donnés par les tubes peuvent se trouver altérés, soit par des réactions favorisées par l'électricité et s'opérant entre les divers gaz contenus dans un même tube ou entre ces gaz et le métal des électrodes, soit par la mise en liberté de gaz étrangers, occlus dans les électrodes.

Nous ferons également remarquer que les tubes de Plücker ne donnent pas de résultats aussi constants ni aussi sûrs que les tubes excitateurs; la sensibilité extrême de leur réaction fait que la plus légère trace d'impureté, les plus légères

modifications accidentelles extérieures peuvent occasionner des appréciations erronées ou donner des résultats tout au moins incertains.

---

§ 8.

ÉTUDE DES SPECTRES

Spectres des flammes. — Métaux.

Le mémoire fondamental de Bunsen et Kirchhoff (*Analyse chimique fondée sur l'observation du spectre*) (1) indique le mode opératoire très simple adopté dans leurs recherches : introduction d'une petite quantité du sel à examiner (généralement un chlorure) à l'aide d'un mince fil de platine recourbé en boucle dans la flamme du brûleur de Bunsen, examen de la coloration de la flamme et des raies brillantes qui se manifestent dans son spectre. Leurs observations sont réunies dans deux planches qui figurent très exactement les spectres fournis dans ces conditions par les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux et qui servent encore aujourd'hui de guide pour les recherches spectroscopiques au moyen de la lampe à gaz.

Les deux savants professeurs, en comparant les spectres des chlorures à ceux des divers autres composés des mêmes métaux dans des flammes très différentes, crurent d'abord que la nature des combinaisons et la différence des tempéra-

(1) *Poggendorf's Annalen*, t. CX; *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. LXII.

tures « n'exercent aucune influence sur la position des raies du spectre correspondant à chaque métal ». Ils ne tardèrent pas d'ailleurs à revenir sur cette opinion et exprimèrent des idées sensiblement différentes dans leur second mémoire (1861).

Mais c'est surtout par les travaux d'Alexandre Mitscherlich (1), de Diacon (2) et de Lecoq de Boisbaudran (3) que fut mise hors de doute l'existence de spectres fort différents pour un même métal suivant la nature des composés de ce métal; chacun de ces spectres est caractéristique de l'*espèce chimique* ou, en d'autres termes, du *groupe moléculaire* du composé et non pas de l'atome métallique simple, comme on l'avait cru tout d'abord.

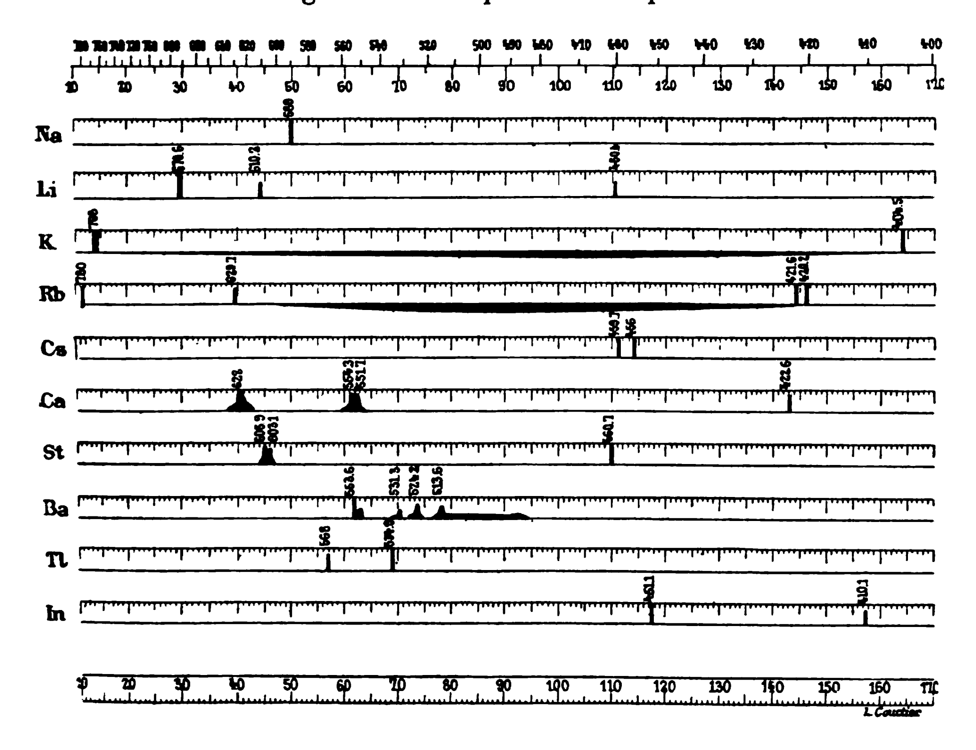
Les raies observées dans l'expérience de Bunsen et Kirchhoff, en introduisant un chlorure alcalin ou alcalino-terreux dans la flamme du brûleur, ne sont en réalité ni les raies du métal, ni même celles des chlorures (à l'exception de quelques raies ou de quelques bandes d'intensité variable appartenant au premier ou aux seconds), mais les raies de l'oxyde provenant d'une transformation presque complète du sel volatilisé en présence des éléments oxydants de la flamme du brûleur.

C'est grâce à cette transformation et, par suite, à la prédominance des raies de l'oxyde dans la flamme du bec Bunsen et à la constance des spectres obtenus avec les différentes combinaisons d'un même métal, que ce procédé peut être utilement employé pour la recherche des *métaux alcalins* et *alcalino-terreux*.

Les déterminations de Bunsen et Kirchhoff portèrent sur le sodium, le lithium, le potassium, le rubidium, le cæsium, le calcium, le strontium et le baryum. Cette liste fut, bientôt après, augmentée du thallium et de l'indium, qui fournissent aussi des raies caractéristiques dans les mêmes conditions.

(1) *Poggendorf's Annalen* (1862 et 1864).
(2) *Thèses de physique et de chimie* (Montpellier, 1864).
(3) *Sur la Constitution des spectres lumineux*, 1870.

Nous donnons dans le tableau ci-contre les raies fournies par ces divers métaux lorsqu'on place leurs chlorures dans la flamme du bec Bunsen ; elles sont repérées à l'aide des divisions micrométriques du spectroscope, dont la courbe a été établie plus haut, et chacune d'elles est accompagnée de la valeur de la longueur d'onde qui lui correspond.

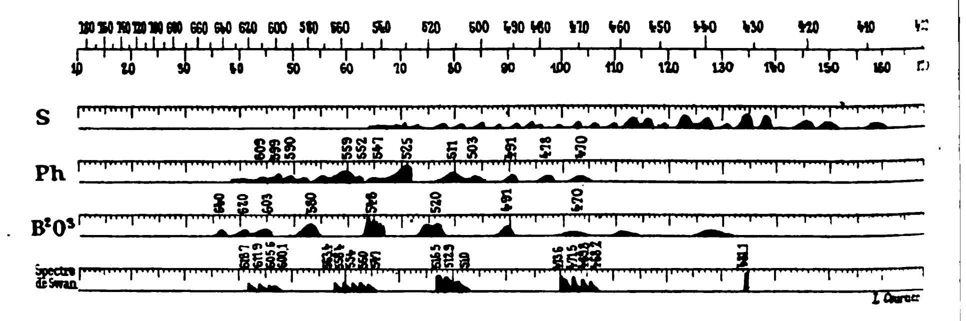


Quelques autres métaux, tels que le magnésium, le gallium, le fer, le manganèse, le zinc, le plomb, l'étain... peuvent aussi donner un spectre de raies ou de bandes, lorsqu'ils sont introduits dans la flamme du gaz d'éclairage, dans celle de l'hydrogène ou celle du chalumeau ; mais ces spectres varient avec la nature de la combinaison ou sont très faibles et difficiles à observer ; aussi ne sont-ils pas utilisés dans les recherches analytiques. Pour obtenir des spectres bien visibles et constants avec ces métaux, il faut recourir aux très hautes températures locales développées par l'électricité.

Spectres des flammes. — Métalloïdes.

Les métalloïdes ne donnent pas, en général, dans les flammes des spectres qui puissent servir à l'analyse. Aussi ne devons-nous pas insister sur ce sujet. Nous nous bornerons à signaler quelques phénomènes caractéristiques.

Telle est la production de bandes dans les parties les plus froides de la flamme de l'hydrogène, lorsqu'elle renferme de très petites quantités de *soufre*, de *sélénium*, de *tellure* et surtout de *phosphore*. Le noyau de la flamme est coloré en bleu violet par le soufre et prend une belle teinte verte avec le phosphore. Le spectre présente, avec le soufre, une série de cannelures dans le violet et le bleu (Salet) ; avec le phosphore, trois bandes dans le vert (Christofle et Beilstein).



Le *chlore* et le *brome* se reconnaissent par les spectres de leurs combinaisons cuivriques ; pour cela une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre est portée à l'incandescence, puis placée au contact de la substance à essayer, préalablement réduite en poudre, et enfin présentée à l'extrémité du dard intérieur du chalumeau (Diacon 1864).

L'*iode* colore en jaune le noyau de la flamme de l'hydrogéne et l'extérieur en verdâtre ; il fournit un spectre de bandes assez serrées et à peu près de la même largeur que les intervalles obscurs.

Le *fluor* se caractérise dans le fluorure de calcium avec le chalumeau à oxygène.

Le *bore* colore la flamme en vert et donne des bandes vertes brillantes qui apparaissent dans le spectre des flammes de l'hydrogène ou du bec Bunsen, lorsque le gaz entraîne quelques traces de vapeurs d'acide borique ou d'un composé volatil, comme le chlorure ou le fluorure de bore.

Les composés volatils du *silicium* donnent au noyau de la flamme une coloration jaune et produisent un spectre de bandes.

L'image spectrale fournie par le *carbone* mérite d'appeler particulièrement l'attention à cause des circonstances où elle se produit. On n'observe ni lignes, ni bandes, quand on fait brûler du carbone ou de l'oxyde de carbone. *L'anhydride carbonique* mêlé en très petite quantité à l'hydrogène détermine une coloration bleu lilas de la flamme, mais sans production d'aucun spectre visible. Les *hydrocarbures*, au contraire, donnent en brûlant de très belles bandes spectrales, que Wollaston signala dès 1802 et qui furent étudiées avec soin par Swan, en 1855, c'est-à-dire antérieurement aux travaux de Bunsen. On constata, depuis, que le *cyanogène* donne également un spectre de bandes, mais différent du premier.

Swan remarqua que les mêmes bandes se retrouvaient avec plus ou moins d'intensité dans les flammes de tous les corps composés de carbone et d'hydrogène ou de carbone, hydrogène et oxygène. Plusieurs savants les ont attribuées aux hydrocarbures, d'autres ont pensé qu'elles appartenaient au carbone lui-même et ont apporté dans ce sens des preuves qui semblent à peu près décisives. Quoi qu'il en soit, les bandes de ce spectre, qu'on désigne souvent par le nom de *spectre de Swan*, sont importantes à connaître, parce qu'elles se montrent à la base de toutes les flammes hydrocarbonées, constamment employées en spectroscopie pour la volatilisation des corps à étudier. On est donc exposé à voir ces bandes se superposer aux spectres que l'on cherche à produire. Elles forment cinq groupes bien visibles dans l'orangé, le jaune, le vert, le bleu et l'indigo et tournent leurs teintes dégradées vers le violet (p. 124).

Spectres électriques. — Métaux.

L'*arc électrique* ne donne pas la température la plus élevée, mais la quantité d'électricité la plus grande, et fournit les spectres les plus beaux avec les lignes les plus nombreuses. Il convient d'employer soit une machine de Gramme, type normal avec moteur de deux chevaux, soit une batterie de 40 à 50 grands éléments Bunsen; le fragment de métal à étudier est placé dans une petite cavité du charbon inférieur, constituant le pôle positif. Les vapeurs métalliques servent de conducteur à l'arc électrique, qui prend aussitôt un très vif éclat.

Lorsqu'on examine comparativement les spectres formés par les différentes parties de l'arc, on reconnaît que certaines raies se montrent dans toutes les parties, même dans les régions les moins chaudes, tandis que d'autres ne se produisent qu'aux plus hautes températures, en face et au voisinage des pôles. Cette remarque est due à Lockyer, qui a employé l'arc électrique dès 1850 (1). Une observation analogue avait été faite par Angström et par Miller sur l'étincelle d'induction condensée, qu'ils utilisaient pour la production des spectres.

L'arc électrique a servi à d'importants travaux, mais peu de laboratoires possèdent les appareils électromoteurs suffisants pour l'employer couramment. Dans les recherches d'analyse spectrale, on a bien plus souvent recours à *l'étincelle d'induction*, qu'il est beaucoup plus facile de produire et qui donne d'ailleurs aussi des résultats très remarquables.

Masson fut le premier à obtenir des étincelles avec les courants induits et à mettre les pôles de la bobine en communication avec les armatures d'un *condensateur* pour obtenir de l'électricité de quantité. Grâce au condensateur, les étincelles que l'on obtient entre les deux électrodes sont beaucoup plus courtes, mais correspondent à une quantité d'électricité beaucoup plus grande et se rapprochent ainsi des effets de l'arc électrique.

(1) Lockyer. *Studies in spectrum analysis* (Londres, 1878).

Des dispositions analogues ont servi à Angström, à Kirchhoff, à Thalèn, à Huggins, à Lockyer, à Lecoq de Boisbaudran,... pour obtenir les spectres des divers métaux, qu'ils ont étudiés avec un soin extrême, soit pour en comparer les raies à celles du spectre solaire, soit en vue de recherches sur les métaux eux-mêmes.

Kirchhoff employait, avec quatre grands éléments de Bunsen, une bobine capable de donner dans l'air des étincelles de 30 centimètres de longueur et un condensateur de 20 décimètres carrés de surface.

Thalèn et Huggins opéraient avec des appareils électriques au moins équivalents et faisaient éclater les étincelles, tantôt entre les métaux pris pour électrodes, tantôt en se servant de leurs chlorures déposés sur des électrodes de platine (1).

On savait, par les expériences de Van der Willigen (1859), que les spectres des métaux pouvaient être obtenus au moyen de leurs sels humides ou dissous, à condition d'en recouvrir les pôles de platine, entre lesquels devaient éclater les étincelles de la bobine d'induction. Seguin montra (1863) qu'on pouvait se borner à faire aboutir l'un des fils de platine (pôle négatif) dans la solution saline et placer l'autre fil, correspondant au pôle positif, au-dessus de la surface liquide.

Il est vrai que ces spectres sont accompagnés souvent de bandes dues aux composés mêmes et indépendantes des raies métalliques proprement dites ; mais celles-ci sont par elles-mêmes assez facilement reconnaissables.

Il peut être nécessaire de tenir compte des raies que donnent les gaz traversés par l'étincelle (azote, oxygène, hydrogène); ces raies sont bien visibles, lorsque l'étincelle est longue, et elles le sont presque seules vers le milieu de l'étincelle, comme l'avait observé Masson. Elles s'atténuent, au contraire, beaucoup au voisinage des pôles et lorsqu'on emploie une forte bobine; enfin, elles peuvent disparaître peu à peu, lorsqu'on rapproche les électrodes. Des étincelles

(1) Voir tableaux de Thalen, Salet, *Traité de Spectroscopie*, p. 137.

courtes produites par une grande quantité d'électricité, ne laissent guère apercevoir que les raies métalliques avec cinq raies gazeuses seulement, dont l'une appartient à l'hydrogène ($\lambda = 656,3$) et les quatre autres à l'azote ($\lambda = 593,7$; 567,2; 518,2; 500,3).

Les solutions salines furent employées, après Seguin, par E. Becquerel et par Mitscherlich; mais ce fut surtout Lecoq de Boisbaudran (1), qui rendit cette méthode véritablement pratique. Aussi peut-on prévoir qu'elle deviendra presque aussi usuelle pour la plupart des métaux que la méthode des flammes pour les métaux alcalins et alcalino-terreux. Nous avons indiqué déjà (p. 114) les dispositifs employés par ce savant et les autres appareils usités dans l'étude des spectres électriques.

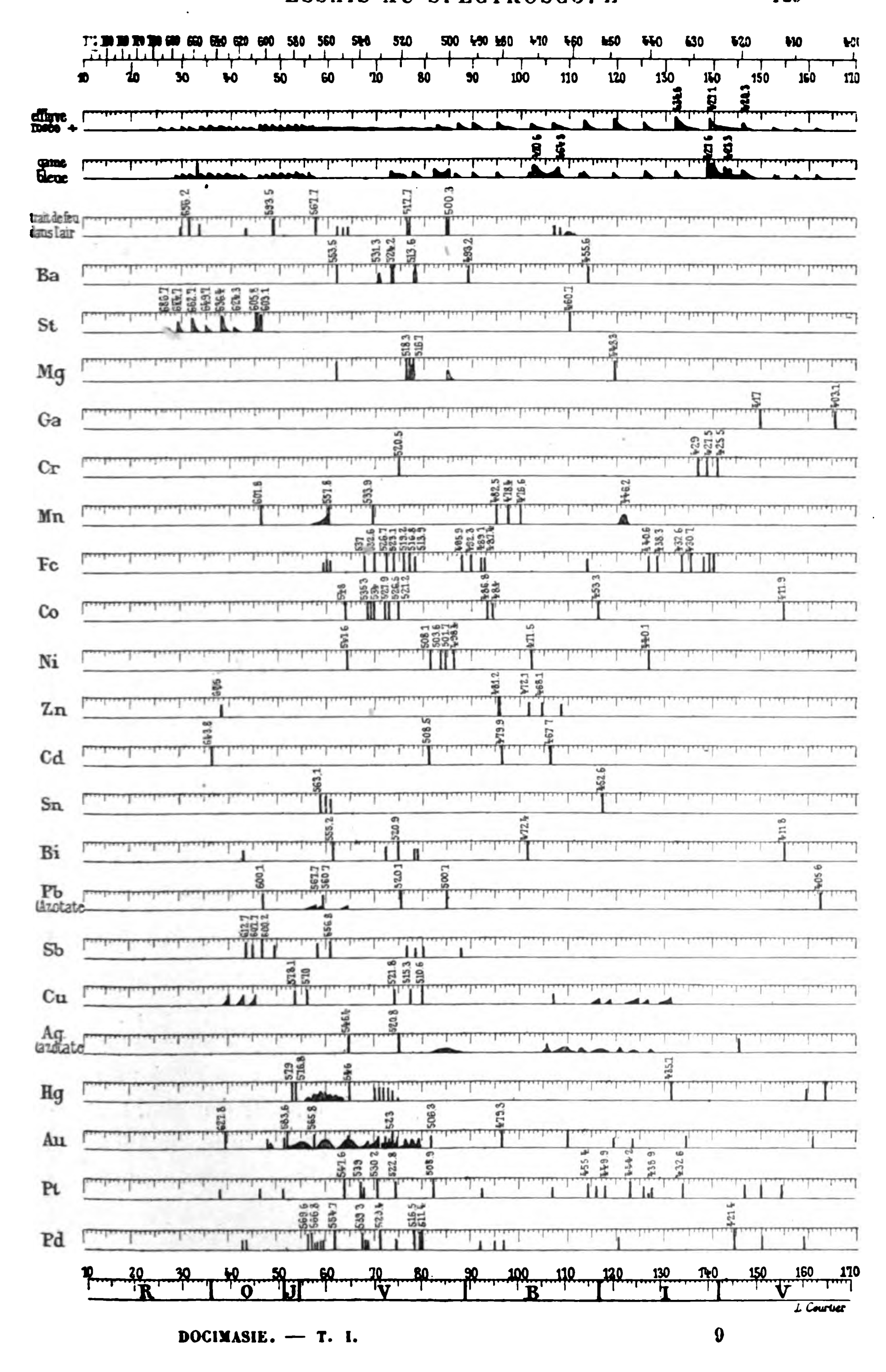
On doit à Lecoq de Boisbaudran une description et une représentation faite avec une précision extrême des spectres obtenus au moyen de l'étincelle d'induction condensée, sur un grand nombre de solutions salines, principalement de chlorures métalliques (2). Son travail est de ceux qu'il est indispensable de consulter souvent, lorsqu'on s'occupe d'analyse au moyen du spectroscope et de la bobine d'induction.

Quelques-uns des résultats cités dans cet ouvrage ont été obtenus en plaçant une petite quantité de sel alcalin sur l'une des électrodes de platine et la maintenant à l'état de perle, fondue par le dard du chalumeau, tandis que l'on faisait passer l'étincelle d'induction entre cette perle et la seconde électrode.

Nous avons signalé plus haut (p. 116) la méthode récemment préconisée par M. Arnaud de Gramont, en vue d'effectuer directement l'analyse spectrale des minéraux par l'emploi de l'étincelle condensée, éclatant entre des fragments du minerai soumis à l'essai. Nous donnons dans le tableau ci-contre une

(1) *Sur la constitution des spectres lumineux* (Ann. de la Société des sciences naturelles de la Charente-Inférieure, 1870); *Spectres lumineux* (Paris, 1874).

(2) *Spectres lumineux* (1874).


effluve rouge +
gaine bleue
trait de feu dans l'air
656.2 593.5 567.7 517.7 500.3
Ba
553.5 531.3 524.2 513.6 493.2 455.6
St
460.7
Mg
518.3 516.7
Ga
417 403.1
Cr
520.5 429 427.5 425.5
Mn
601.8 557.8 533.9 482.5 478.4 476.6 446.2
Fe
Co
453.3 411.9
Ni
547.6 508.1 503.6 501.1 498.4 471.5 440.1
Zn
636 481.2 472.1 468.1
Cd
643.8 508.5 479.9 467.7
Sn
563.1 452.6
Bi
555.2 520.9 472.4 411.8
Pb (azotate)
600.1 567.7 560.7 520.1 500.1 405.6
Sb
612.7 607.1 600.2 566.8
Cu
578.1 570 521.8 515.3 510.6
Ag (azotate)
546.4 520.8
Hg
579 576.8 546 435.1
Au
627.8 583.6 565.8 523 506.3 479.3
Pt
547.6 539 530.2 522.8 508.9 455.4 449.9 444.2 435.9 432.6
Pd
421.4
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170
R O J V B I V
L. Courtier

représentation schématique des raies caractéristiques principales obtenues à l'aide de l'étincelle éclatant à la surface des solutions de chlorures.

Spectres électriques. — Métalloïdes.

Très peu de métalloïdes se prêtent à des moyens de recherches analogues à ceux qui sont employés pour les métaux.

Le *tellure*, l'*arsenic*, l'*antimoine*, ayant une consistance métallique, peuvent, à la façon des métaux, se placer sur les pôles entre lesquels éclate l'étincelle.

Le *chlore* et le *brome* se reconnaissent par les spectres de leurs combinaisons avec le baryum (Lecoq de Boisbaudran,

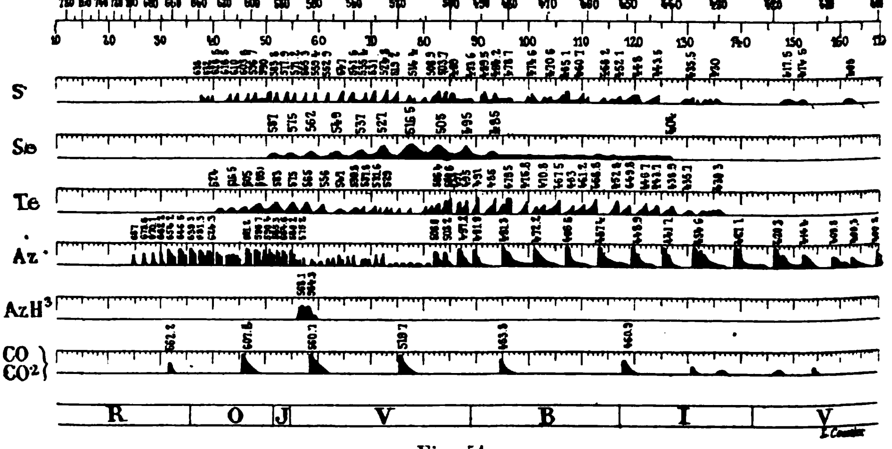


Fig. 51.

1881), qui permettent de distinguer 1/3000 de brome et une quantité encore moindre de chlore (1). Une perle de carbonate de baryum fondu, placée à l'extrémité d'un fil de platine, est mouillée par le liquide que l'on veut essayer, séchée avec précaution, puis portée, pendant un temps très court, à une température voisine de la fusion ; un second fil de platine, jouant le rôle d'électrode positive, est disposé à une distance de 1 millimètre environ, et l'on fait jaillir l'étincelle, qui

(1) *Comptes rendus*, t. XCI, p. 902.

donnera, suivant les cas, le spectre du chlorure ou celui du bromure de baryum, dans lesquels se distinguent principalement : les raies larges 524,2 et 513,6 pour le premier; 535,8 et 520,6 pour le second.

Les autres métalloïdes doivent être en général sous la forme

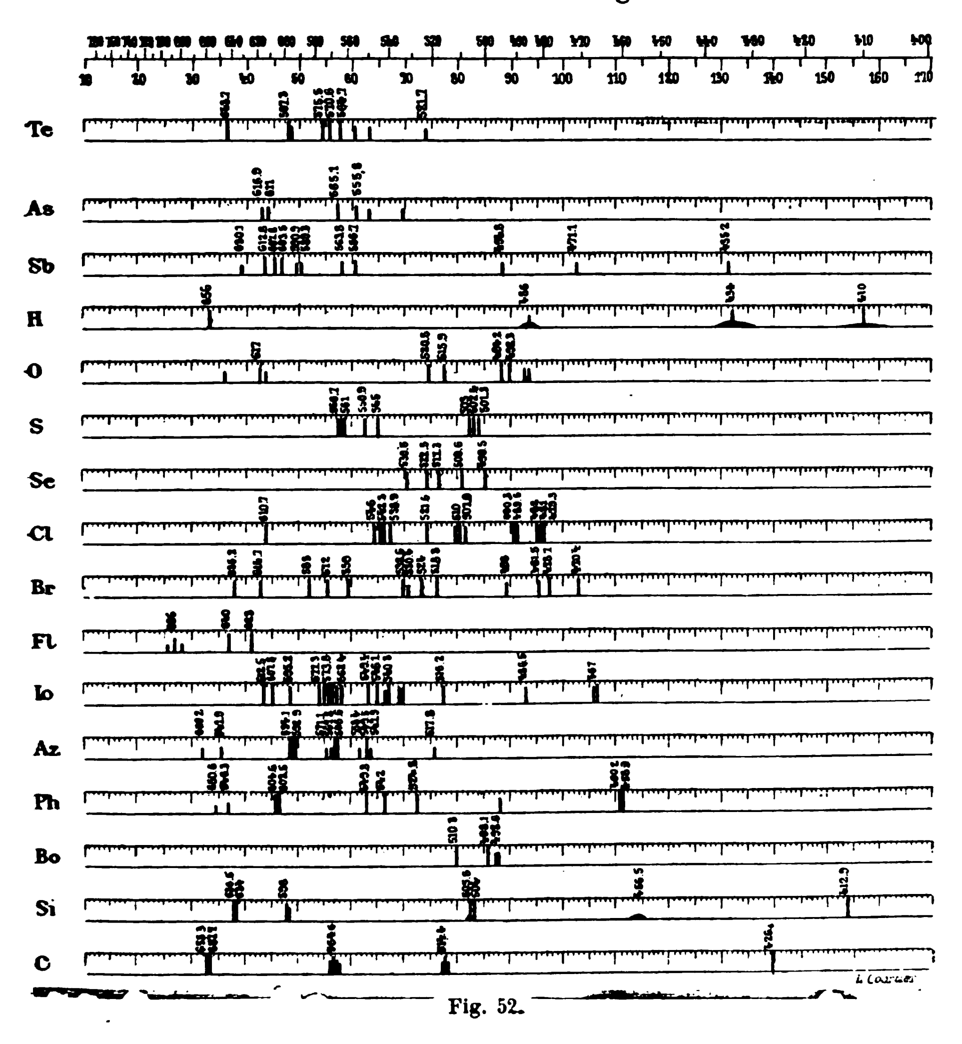


Fig. 52.

de gaz ou de combinaisons volatiles pour se manifester par des phénomènes spectraux bien nets. On introduit ces combinaisons, soit dans des tubes excitateurs, soit dans des tubes de

Plücker ou de Salet (p. 119), et l'on fait éclater l'étincelle condensée entre les électrodes.

On a pu ainsi étudier avec soin les images fournies par l'*hydrogène*, l'*oxygène*, le *soufre*, le *sélénium*, le *tellure*, le *chlore*, le *brome*, l'*iode*, le *fluor* (dans le fluorure de silicium comparé au chlorure), l'*azote*, le *phosphore*, l'*arsenic*, le *bore* (dans le fluorure de bore comparé au fluorure de silicium), le *silicium* (en prenant les seules raies communes au chlorure et au fluorure de silicium), enfin le *carbone* (acétylène, oxyde de carbone, acide carbonique, cyanogène) (fig. 52).

Ces expériences sur les spectres des métalloïdes ont donné des résultats très intéressants au point de vue de la philosophie chimique. Elles ont appris, notamment, que le spectre d'une même substance change avec l'intensité de la décharge électrique ou avec la température. Ce spectre est formé, à température relativement basse, de *bandes colorées* ou de cannelures caractéristiques; on le désigne alors sous le nom de *spectre de premier ordre* ou *primaire* (fig. 51) Mais, lorsque la température devient beaucoup plus élevée, il est constitué par des *lignes* fines et brillantes et porte le nom de *spectre de second ordre* ou *secondaire* (fig. 52).

Ces deux sortes de spectres sont d'ailleurs caractéristiques pour chaque métalloïde ; ils se forment toujours indépendamment du métal constituant les électrodes.

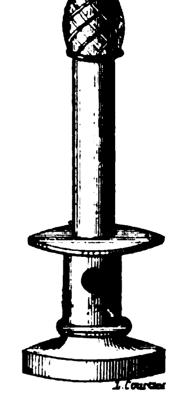
Spectres d'absorption.

Lorsque l'on interpose une substance transparente entre le spectroscope et une source lumineuse fournissant un spectre continu, on observe souvent la production d'un spectre discontinu, présentant des lignes, des bandes, des espaces parfois assez grands complètement obscurs; quelques radiations lumineuses se sont trouvées absorbées par la substance interposée, et ces radiations, toujours les mêmes pour un même composé, peuvent servir à le caractériser.

Spectroscopie céleste. — La fameuse expérience de Foucault sur le renversement de la raie du sodium (p. 103) avait prouvé que le pouvoir absorbant d'une vapeur pour certains rayons lumineux varie de la même façon que son pouvoir émissif ou, en d'autres termes, qu'une vapeur absorbe énergiquement les vibrations lumineuses qu'elle est elle-même capable d'émettre lorsqu'elle est incandescente.

Cette loi permit à Kirchhoff d'expliquer la coïncidence des raies obscures du spectre solaire avec les raies brillantes d'un certain nombre de métaux, en admettant que la lumière émise par l'enveloppe incandescente du soleil traverse une atmosphère gazeuse moins éclairante et y perd les vibrations qui correspondent aux corps simples contenus dans cette atmosphère. La théorie et les relevés micrométriques admirablement précis de Kirchhoff ont permis de reconnaître avec certitude un certain nombre de corps simples à l'état de vapeurs dans l'enveloppe gazeuse du soleil. On y a constaté l'existence de l'hydrogène, du sodium, du fer, du magnésium, du calcium, du baryum, du chrome, du nickel, du cuivre, du zinc, du titane, du cadmium, du strontium, du cobalt, de l'aluminium et d'un nouvel élément, l'hélium, retrouvé depuis dans la croûte terrestre.

Les limites du domaine de l'analyse ont été portées bien plus loin encore, lorsque l'on a pu ainsi déterminer, avec une certitude presque égale, la constitution des étoiles blanches, des étoiles colorées et des nébuleuses.


Fig. 53.

Application des spectres d'absorption à la détermination des éléments terrestres. — L'absorption de certains rayons lumineux peut être produite autrement que par des vapeurs ; un phénomène semblable est obtenu avec quelques solides, quelques solutions ou divers gaz et peut être utilisé pour l'analyse des corps terrestres.

La source lumineuse destinée à produire un spectre continu peut être : soit la lumière Drumond, soit un treillis de platine porté à l'incandescence par une flamme de gaz (fig. 53), soit même une simple lampe à pétrole.

Le corps à étudier, solide, liquide ou gazeux, contenu dans un récipient approprié, est disposé entre la source lumineuse et le spectroscope. On emploie : pour les gaz, des tubes plus ou moins longs, dont les extrémités sont fermées par des glaces transparentes, souvent de simples ballons ou des flacons de forme quelconque ; pour les liquides, de petites cuves à section triangulaire (fig. 54) permettant de faire varier régulièrement, par un simple déplacement transversal, l'épaisseur du milieu absorbant ; un tube à essai ordinaire, appliqué contre la fente du spectroscope (fig. 55), pourrait être employé au besoin, quoique avec moins de commodité.

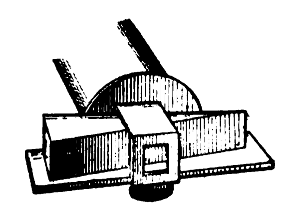


Fig. 54.

Les spectres d'absorption des gaz se composent de raies estompées et de lignes fort nettes, faciles à repérer sur le micromètre ; ceux des solides et des liquides sont, au contraire, formés de bandes susceptibles de varier d'étendue avec la dilution ou l'épaisseur et présentant des bords mal définis.

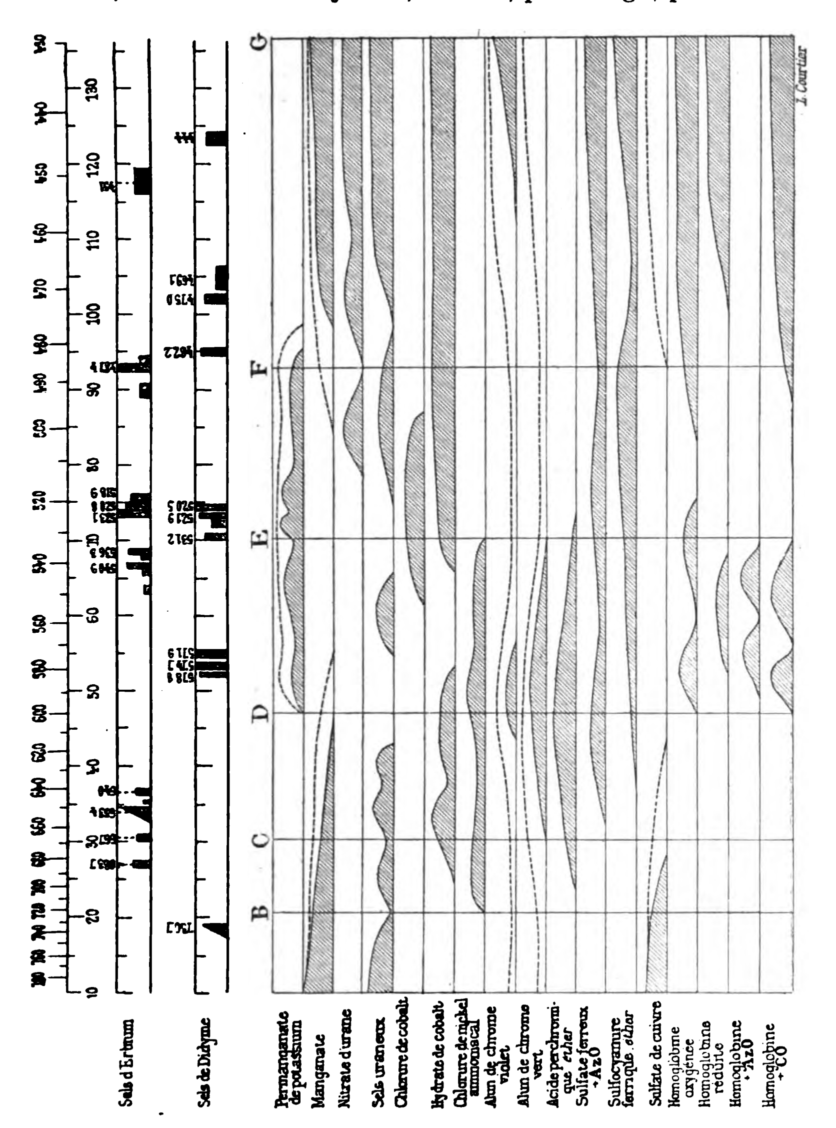
Les spectres d'absorption de l'hypoazotide, du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide hypochloreux, etc., sont fort remarquables.

Fig. 55.

Parmi les liquides, il convient de citer, comme particulièrement caractéristiques, les spectres obtenus avec les solutions de permanganate de potassium, les sels d'erbium, de didyme, d'uranium, etc., et, parmi les colorants organiques, la chlorophylle, l'alizarine, la sulfanthraquinone, la purpurine, la fuchsine et, en général, la plupart des dérivés du goudron de houille.

Nous citerons, en dernier lieu, les deux bandes caractéristiques que produit l'hémoglobine oxygénée ou oxyhémoglo-

bine, contenue dans le sang artériel. L'une d'elles, assez étroite, située dans le jaune; l'autre, plus large, placée dans



le vert. Ces deux bandes se rapprochent et se confondent en une seule, lorsque l'on réduit l'oxyhémoglobine par l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, l'hydrosulfite de sodium,

le sulfate ferreux, etc. L'oxyde de carbone déplace facilement l'oxygène fixé sur l'hémoglobine, en fournissant un nouveau composé, l'hémoglobine oxycarbonique dont le spectre d'absorption diffère très peu de celui de l'oxyhémoglobine, mais qui, contrairement à ce dernier, ne subit aucune modification sous l'action d'un agent réducteur.

Dans les tables suivantes, qui ne contiennent que les principales raies des éléments, *g* indique la gauche d'une bande dégradée vers la droite, c'est-à-dire vers le violet; *d* la droite d'une bande dégradée vers la gauche; *m* le milieu d'une bande diffuse; δ = diffuse; δδ = très diffuse; *f* = faible; ! = vive; !! = très vive, etc.

On se rappellera que les limites des diverses couleurs occupent dans le spectre les positions suivantes :

723–617	Rouge.	492–455	Bleu.
617–585	Orangé.	455–424	Indigo.
585–575	Jaune.	424–397	Violet.
575–492	Vert.	397	Ultra-violet.

Raies caractéristiques en λ (millionièmes de millimètre).

Dressée par M. A. de Gramont.

Air. — *Étincelle*				502,5	Az	ζ	444,7	Az	Argon.
condensée.				501,6	Az		443,4 *m* δδ	Az	*Étincelle dans le*
			α	500,5 !!!	Az		441,8	O	*gaz à la pression*
	660,2	Az		500,2 !!!	Az		441,4	O	*ordinaire.*
	656,3 !!!	Hα		486,1 *m f*	Hβ		434,8	O	
	648,0	Az		480,3	Az		434,0 *m f* δδ	Hγ	487,9 !
	617,1	O		478,8	Az		431,8	O	481,7
	594,9	Az		477,9	Az		424,0	Az	480,5 !
δ	594,2 !!	Az		470,7	O		423,0 *m f* δδ	O	476,5
	593,2 !!	Az		469,8	O		419,0	O	473,5
β	567,8 !!!	Az	ε	464,9 !	O		418,5	O	472,5
	566,6 !!!	Az		464,2 !!	Az		413,7	Az	
	553,4	Az		463,0 !!	Az		411,9	O	*A basse pression*
	549,5 !	Az		462,0	Az		410,1 *m f* δ	Hδ	*étincelle positive,*
γ	518,5 !!	Az		461,3	Az		407,5	O	*« spectre rouge ».*
	517,8 !!	Az		460,6 !	Az		407,1	O	705,6
	504,5 !	Az		460,0 !	Az		397,0	H	555,7

518,6
420,1
415,9

Étincelle négative condensée, « spectre bleu ».

514,0
506,5
493,8
487,9
442,6
442,2
439,9
434,8
420,1
415,9
.....

ALUMINIUM.

Étincelle. Bouteille de Leyde.

637,1
624,4
623,4
572,2 !
569,5 !
505,6 !
466,2 !
396,1
394,3

Avec *la bobine seule* bandes cannelées, dégradées à gauche.

508 *d* !
484,5 *d* !

ANTIMOINE.

Étincele. Bouteille de Leylde.

630,2
612,9 !!!
607,8 !
605,1
600,4 !!
590,9 !
589,4 !
563,8 !
556,7 !
546,3
517,6 !
471,1 !
435,1

ARGENT.

Étincelle dans les solutions d'azotate.

547,2 !
546,5 !!!
520,9 !!
487,4
421,2
405,5

ARSENIC.

Étincelle. Bouteille de Leyde.

616,9 !
611,0 !
602,1
565,1 !
555,8 !!
549,8 !!
533,2
523,0
510,5
498,4

AZOTE.

Étincelle. Bouteille de Leyde.
(Voir AIR.)

Étincelle à faible distance ou dans le gaz raréfié : Bandes dans l'orangé, le bleu et le violet.

678,6 *g*
670,1 *g*
662,2 *g*
654,2 *g*
646,5 *g*
639,2 *g*
632,1 *g* !
624,9 *g* !
618,3 *g*
612,5 *g*
606,6 *g*
601,2 *g*
595,7 *g*
590,5 *g*
585,3 *g* !
580,2 *g* !
575,2 *g*
544,2
540,6 *g*
537,2 *g*
534,0 *g*
.....
497,2 *g*
491,9 *g*
481,3 *g*
472,2 *g*
466,6 *g*
464,9 *g*
457,4 *g*
448,9 *g* !
441,7 *g*
434,6 *g* !!!
427,1 *g* !!
420,3 *g* !
414,4 *g*
409,8 *g*
406,3 *g*
400,2 *g*
395,2 *g*

En outre : *pôle négatif.*

522,7 *g* cannelée
470,9 *g* ! id.
428,1 *g* !! id.

BARYUM.

Étincelle dans les solutions salines et avec la bouteille de Leyde.

649,6
614,1
585,3
577,7
553,6 !
542,5
531,2
524,2 *m* !!!
513,6 *m* !!
493,4
455,3

En solutions étendues ou dans la flamme 553,5 !!! et des bandes ombrées vers la gauche et dues à l'oxyde. Principales.

603,1 *d*
586,6 *d*
549,2 *d*

BISMUTH.

Étincelle. Bouteille de Leyde.

612,9 !
605,7 !
586,2 !
581,6
571,7
545,0 !
527,0 !!
520,8 !!!
514,4 !!!
512,4 !!
499,3 !
472,2 !!!
456,0
430,2
425,9
411,9 !
408,5

Étincelle dans les solutions.

555,2 !
520,8
472,2 !!!
411,8

BORE.

Étincelle.

510,3
498,1
496,6
496,4

Etincelle dans les composés haloïdes :

581,0 env.

Acide borique dans la flamme.

580,7
548,0 !!
543,9
519,2 bande δ
494,1 bande δ
472,1

BROME.

Étincelle dans la vapeur, ou bouteille de Leyde dans les bromures fondus.

635,2 !
614,6
582,9
558,9
533,1 !
530,4 !
523,6 !
518,3 !
516,4
505,4
492,9
481,6 !
478,6 !
470,4 !
469,2
436,5
.....

CADMIUM.

Étincelle dans les solutions salines.

643,8
508,6 !!!
479,9 !!
467,7

Avec la bouteille de Leyde, en plus.

537,9 !!
533,8 !!

CALCIUM,

Étincelle avec la bouteille.

646,0 !!
645,2
643,8 !!
616,2

612,2
560,0 !!
559,4 !!
558,8 !!
445,4 !!
443,5 !!
442,5 !!
422,6 !!
396,8
393,3

Dans les solutions salines.

626,5
620,2 !!!
618,1 !!!
593,3
554,3 *m* !
551,7 *m* !
422,6

Le chlorure de calcium *dans les flammes* donne à peu près le même spectre.

CARBONE.

Selon Angström, les seules raies du carbone sont les suivantes, qu'on obtient, avec les raies de l'oxygène, au moyen d'une forte *étincelle* éclatant dans l'*acide carbonique* :

658,3 !
657,7 !!
. . .
564,6
. . . . .
514,4
426,6 !!!

Les bandes ombrées à droite de la base des flammes carbonées et de l'étincelle dans les hydrocarbures (bandes du carbone d'Attfield et Morren) seraient dues selon Angström à l'*acétylène :* en voici les positions :

618,7
611,9
605,6
. . . . .
563,3 ! *g*
558,3 !! *g*
553,8 *g*
516,4 !!! *g*
512,8 !! *g*
509,8 *g*
473,6 ! *g*
471,4 *g*
431,1 ! *g*

Enfin les tubes de Geissler remplis d'*oxyde de carbone* donnent les bandes suivantes:

607,8 *g*
560,7 !! *g*
519,7 ! *g*
483,4 *g*
450,9 *g*

CÉRIUM.

Fortes étincelles éclatant sur le chlorure.

551,1
540,9
539,2
535,2 !
527,3 !
471,3
462,8 !
457,3 !
456,2 !! double
452,7 !! double
447,1
446,0 !
441,9
439,1
429,6
428,9 . . . . .

CÉSIUM.

Sels dans la flamme.

697,4
673,3
621,3
601,0
459,3 !!
456,5 !!!

CHLORE.

Étincelle.

Bouteille de Leyde dans les chlorures fondus.

545,6
544,3
542,3
539,2
522,0
521,6 !
510,3
507,7
491,6
490,3 !
489,7 !
482,0 !!
481,0 !!
479,4 !!
478,1

CHROME.

Étincelle dans les solutions salines.

520,7 !!!
429,0
427,5
425,4 !

COBALT.

Étincelle dans les solutions salines et avec la bouteille de Leyde.

548,3
535,3 !!
534,0
527,9
526,5 !!
521,2 !
486,8 !!
484,0
481,4 !!
479,2 !
478,0 !
453,0

CORONIUM.

Raie vue seulement dans l'atmosphère solaire (*couronne*)

531,6

CUIVRE.

Étincelle. Bouteille de Leyde.

578,2
570,0 !
529,2
521,8 !!!
515,3 !!
510 !!!
. . . . .
465,1 !
427,5

L'étincelle dans les solutions salines donne surtout

521,8 !!!
510,5 !!

Le *chlorure dans le gaz* donne de belles bandes bleues à double dégradation vers la gauche, avec

550,6 !!!
543,9 !
538,5 !!
526,0 *d* !

DIDYME.

(Voyez LANTHANE.)

ERBIUM.

Fortes étincelles dans la solution de chlorure.

582,6
525,6
495,1
489,9
467,7
460,5

FER.

Étincelle dans les solutions de chlorure et avec la bouteille de Leyde.

537,0
532,8 !!!
527,0 !!!
526,7
523,2 !!!
519,2
516,8
513,9
495,8 !!
492,0 !!
489,1
487,7
440,7 !
438,3 !
432,6 !!
431,5 !!
430,7 !!
427,1 !!
426,1 !!
407,2

ÉTAIN.

Étincelles fortes dans solutions concentrées.

645,2
579,8
563,2 !
. . . . .
452,5 !!

Avec la *bouteille de Leyde*, les raies suivantes gagnent

beaucoup en éclat:

558,9 !!
556,2 !!
458,4

De même avec le métal.

FLUOR.

Étincelle dans les composés volatils du fluor.

691,0 env.
687,5
685,5
677,0 ! env.
640,5 !
634,0 env.
623,0 env.

GADOLINIUM.

Étincelle dans le chlorure.

.....
572,3
570,5
566,9
492,9
490,8
488,8
479,3
463,3
461,7
446,7

GALLIUM.

Étincelle dans les solutions de chlorure.

417,1 !
403,2

GERMANIUM.

Étincelle.

602,0 !!
589,1 !!

GLUCINIUM.

Étincelle dans les solutions de chlorure.

457,2
448,8

HÉLIUM.

Étincelle dans le gaz.

587,6 !!
501,6 ! P[1]
492,2 P[1]
471,3
447,1 !
438,8 P[1]
402,6 !

(1) P = Par-Hélium de Runge et Paschen.

HYDROGÈNE.

Voir à AIR et RAIES C, F, h de Fraunhofer.

656,3
486,1
434,0
410,1

INDIUM.

Sels dans la flamme ou étincelle dans les solutions.

619,3 !!
609,5
582,0
564,4
525,0 !!
468,1
465,6
463,7
451,0 !!!
410,1 !
407,2
406,3
403,3
.....

IODE.

Étincelle dans la vapeur, ou avec bouteille de Leyde dans les iodures fondus.

612,6 !
608,5
607,6
595,0
577,5
576,0
573,7
570,9
567,7
562,6 !
549,8 !
546,5 !
543,6
540,3 !
534,2
533,6
524,5
516,1 !!
.....

Par absorption, bandes dégradées vers la gauche, du rouge au bleu.

IRIDIUM et RUTHÉNIUM.

634,7 } ?
544,9 }
529,9

LANTHANE et DIDYME.

Fortes étincelles dans les chlorures

545,4 *f* La
530,3 *f* La
518,7 La !
518,2 La !
512,95 Di *f*
494,4 Di
492,1 La !
490,1 Di
489,9 La 1
488,25 Di
469,1 La
466,3 La !
466,1 La
465,4 La
462,0 La
457,95 La !
455,75 La !
452,5 La !
443,0 La !
438,25 La !
435,4 La !
433,0 La !
429,5 La !
428,6 La !
426,8 La
419,6 La
415,15 La
412,1 La
408,16 La
407,65 La

LITHIUM.

Sels dans la flamme.

670,8 !!!!
610,4

Étincelle dans les solutions salines.

670,8 !
610,4 !!
460,3

MAGNÉSIUM.

Étincelle dans les solutions salines.

552,7
518,4 !!
517,3 !
516,7 !

En outre avec le métal :

448,1

MANGANÈSE.

Étincelles courtes dans la solution du chlorure.

602,1 !!
601,6 !!
601,2 !!
482,3 !!!
478,3 !!
476,5 !!
476,1 !!
475,3 !!
447,2 !!
441,4 !
423,5 !
422,7
403,2

Les *étincelles plus longues* donnent en outre de belles bandes dégradées à gauche. Les plus visibles sont :

558,7 !! *d*
536,0 ! *d*

On obtient les mêmes bandes *dans le gaz* avec traces de

403

MERCURE.

Étincelles dans les solutions ou sur le métal.

615,1 !!
588,8
579,0 !!!
576,8 !!!
567,8 !
546,0 !!!
491,6 *f*
435,8 !!
407,8
404,7 !!
398,2

MOLYBDÈNE.

Fortes étincelles dans le chlorure ou avec la bouteille de Leyde.

602,9 !

588,7 !
585,7
556,9 !!
553,1 !!
550.5 !
427,7 !
414,4 !
407,0 !

NIOBIUM.

Étincelles (procédé Demarçay) dans le fluorure.

431,1
416,8
416,5
416,4
415,3
414,0
412,4 !
410,1 !!
408,0 !!
405,9 !!

NICKEL.

Étincelles dans les solutions salines, ou avec la bouteille de Leyde.

547,6 !!!
.....
508,1 !!
503,6
501,7
498,4
490,4
486,7
471,5 !
440,2

OR.

Étincelle assez courte dans le chlorure concentré, ou avec la bouteille de Leyde.

627,8 !!
583,7 !!!
565,6
523,0 !
506,5
479,3 !

Avec forte étincelle.

479,3 !!!

Le chlorure d'or *dans le gaz* donne de belles bandes dégradées à gauche, dont les plus visibles sont :

530,0 !! *d*
520,0 ! *d*

OSMIUM. — *Étincelle.*

.....
442,2
426,0

OXYGÈNE.

(Voy. AIR.)

PALLADIUM.

Étincelle dans la solution de chlorure.

569,4
566,8
561,8
554,6 !
539,4
529,4 !!!
516,3 !!
511,4 double
421,3

PHOSPHORE.

Étincelle dans la vapeur, ou avec bouteille de Leyde dans les sels fondus.

604,2 !!
603,4
602,5 !!
.....
549,8
542,3
540,9 !
538,5 !
534,0 !
531,1 !
529,2 !
.....
525,0 !!
460,3 !!
458,9 !!

L'*hydrogène* entraînant des traces de phosphore brûle avec une flamme dont le noyau vert fournit les bandes :

560,5 ! *m* δ
526,3 !!! *m* δ
510,6 !! *m* δ

PLATINE.

Étincelle assez courte dans le chlorure.

584,5
547,8 !!!
547,6
539,0
536,8
530,2 !!
522,6 !
505,9 !
455,4
452,1
449,8
444,2

Dans le gaz le chlorure de platine donne de belles bandes pendant un instant.

PLOMB.

Étincelle dans l'azotate concentré.

600,2
520,1
500,5 !!
405,8 !!!

Avec le métal et la *bouteille de Leyde* on a en outre :

560,7 !!
537,3 !!
438,6 !!
424,6 !!

POTASSIUM.

Sels dans la flamme.

{ 769,9 !!!
{ 766,5
{ 404,7
{ 404,4

A une très haute température, ou avec l'étincelle et le sel fondu, on a en outre :

{ 693,9
{ 691,1
583,2
580,2
578,3
535,9
534,0
482,9
426,4
418,5

RUBIDIUM.

Sels dans la flamme.

780,0
629,8
421,6 !!
420,2 !!!

SAMARIUM.

Étincelle.

551,5
545,2
527,1
520,0
511,7
504,4
488,3
484,1
481,5
475,9
472,8
470,3
445,4
445,2
443,3 !
442,4 !
439,0

SCANDIUM.

Étincelle.

630,4 !
621,0
611,5
607,9 !
607,1
606,4
603,7 !
569,9
568,6
567,1
565,6
552,6 !!
523,9
503,0 !
466,9
441,5 !
440,0 !
437,4 !
432,4 !
432,0 !
431,4 !
424,8 !

SÉLÉNIUM.

Étincelle dans la vapeur.

530,4 !!
527,0 !!
525,2 !!
522,6 !
517,5 !
514,3 !
509,6 double
506,8
499,2
484,3 double

SILICIUM.

Étincelle entre des pôles de silicium.

636,5 !
634,1 !!

598,1 !
595,9
505,6
504

Étincelle dans le chlorure et le fluorure.

436,9 !
413,1 !!
412,8 !

Sodium.

Sels dans la flamme ou l'étincelle.

589,5 } !!!
588,9 }

L'étincelle avec le métal ou le sel fondu donne en outre :

616,1 }
615,4 }
568,8 } !!
568,2 }
515,4 }
514,9 }
498,3 }
497,8 }

Soufre.

Étincelle dans la vapeur, ou bouteille de Leyde dans les sulfures et les sulfates fondus.

631,9
630,8 !
629,0 !
567,2
565,1
564,2
560,7
550,8 !
545,2 !!
543,4 !!
542,9 !!
534,2 !!
532,0 !!
521,9
521,2 !
520,1 !
503,2
502,1
492,5

A une *faible pression l'étincelle* donne des bandes dégradées vers la gauche ; les plus brillantes sont :

524,8 *d*
519,2 *d*
508,9 *d*
503,7 *d*
484,2 *d*
465,1 *d*
460,7 *d*
448 *d* milieu.
.....

Strontium.

Étincelle dans les solutions de chlorure.

662,7 *g* !
649,7 *g*
636,4 *g* !
624,3 *gδ*
605,8 *d* !!!
603,1 *mδ* !
460,7 !
421,5

Dans la *flamme*, le chlorure de strontium donne le même spectre avec

460,7 !!

et s'il y a beaucoup de chlorure non décomposé,

635,0 *m* !!!

Tantale.

Fortes étincelles dans le chlorure.

600 ! env.

Tellure.

Fortes étincelles dans la vapeur ou bouteille de Leyde dans les tellurures.

643,7 !
597,3 !
593,5
575,5 !
570,7 !
564,7 !
557,5
544,8

Thallium.

Étincelle ou flamme.

535,1 !!!!

Dans la flamme, on a en outre :

568,0 traces.

Thorium.

Fortes étincelles dans le chlorure.

439,2 !
438,1 !
428,1 !
427,7

Titane.

Fortes étincelles dans le chlorure et bouteille de Leyde dans les oxydes.

625,7 !!
597,8
596,5
595,2
589,9
586,5
567,4
566,1
564,3
551,4
551,2
533,7
529,7
528,3
522,3
520,9 !
519,2
512,9
512,0
506,4
503,6
501,3
500,7
499,9
499,0
498,1
488,4
480,4
475,8 double.
465,6
463,9
457,2
455,0
453,6
453,3
452,6
450,1
446,8
444,3
442,7
439,5
417,2
416,4
.....

Tungstène.

Fortes étincelle dans le chlor ure.

551,3 !
549,1
522,3 !
505,3 !
488,7
484,2 !
430,2 !
429,5 !
426,9
410,3
407,4 !
407,0
401,5
400,0 !!

Uranium.

Fortes étincelles dans le chlorure.

552,7
549,3
548,1
547,9
547,7
547,4
454,3 *f*
447,2
436,2
434,0

Vanadium.

Fortes étincelles dans le chlorure.

611,9
608,9
603,9
572,5
569,7 *f*
459,4 !
445,9 *f*
440,8 !!
438,9 *f*
438,4
437,9 !!
411,1

Ytterbium.

Étincelle.

622,1
555,5
547,6
535,2
534,6
533,4
512,25
508,75 !
490,0 !
488,1 !
485,4 !
478,5 *f*

461,3
442,2
437,4 !
430,9 !
417,65

YTTRIUM.

Fortes étincelles dans le chlorure.

619,05 !
613,1 !
600,25
598,65 !
597,05 !
566,2 !
552,65
549,6 !
546,6
540,2 !
520,5 !
519,95 !

ZINC.

Étincelles dans les solutions salines.

636,1 !!
481,0 !!!
472,1 !
467,9

Entre des pôles de *métal*, on a en outre :

610,2 !!
602,3
492,3 ! δ
491,1 ! δ

ZIRCONIUM.

Fortes étincelles dans le chlorure.

614,0
612,7
481,5
477,1
473,8
471,0
468,9
416,1
415,7 *f*
414,9 *f*
408,1
407,3
399,9

CHAPITRE IV

ESSAIS MICROCHIMIQUES

§ 9.

On sait que certains éléments peuvent être parfaitement caractérisés par la formation de précipités cristallins, tels que les chloroplatinates de potassium ou d'ammonium, le phosphate ammoniaco-magnésien, le phosphomolybdate d'ammonium, etc. On se guide ordinairement sur l'aspect de ces composés, leur couleur, leurs conditions de précipitation; mais si l'on soumet ces divers précipités à un examen microscopique, la réaction gagne encore beaucoup en sûreté et surtout en sensibilité. Il devient alors inutile et même nuisible d'employer pour l'essai des quantités notables de matière ; on opère sur des fractions de milligramme, dans lesquelles on décèle des éléments qui n'existent qu'à l'état de traces absolument impondérables ; car les réactions sont encore sensibles dans un grand nombre de cas pour des corps dont le poids n'excède pas un dix-millième de milligramme. L'ensemble des procédés de recherche permettant d'atteindre un résultat si remarquable porte le nom d'*essais microchimiques;* ils sont basés sur un certain nombre de réactions se traduisant par la formation de cristaux microscopiques, produits par la combinaison de corps en très petite quantité, que l'on met en présence sous l'objectif même du microscope.

Cette nouvelle branche de l'analyse qualitative est de création récente ; ses premières applications remontent à peine à une vingtaine d'années. La généralisation que quelques auteurs ont voulu faire de la méthode microchimique l'ont fait accueillir avec méfiance par un grand nombre de chimistes, peu exercés au genre particulier de manipulations

qu'elle exige. Il serait certainement téméraire de fonder sur les réactions microchimiques actuelles une méthode complète d'analyse qualitative, dont l'application systématique permette de caractériser tous les éléments d'un mélange complexe; nous sommes cependant convaincu que cette méthode de recherche soigneusement et consciencieusement appliquée, combinée au besoin avec d'autres procédés analytiques, est capable de rendre de très grands services par la sensibilité, la rapidité et la netteté d'un grand nombre de ses réactions.

HISTORIQUE

Nous ne pouvons que signaler ici au point de vue historique les premières observations faites par Anton van Leeuwenhœk (1) et les remarques intéressantes, mais sans application pratique, de Ledermuller, qui, dans son livre intitulé : *Amusements microscopiques* (2), a dessiné un certain nombre de cristallisations de sels, dont il connaissait d'avance la nature; nous rappellerons surtout, comme ayant pressenti le parti à tirer du microscope, l'ouvrage de Raspail (3), dans lequel l'auteur semble poser les bases mêmes de la microchimie, en « transportant le laboratoire de chimie sur le porte-objet du microscope » (4) ; il effectue une véritable analyse qualitative du suc qui circule dans les tubes de *chara*, suc dans lequel il reconnaît, après évaporation sur une lame de verre, les formes cristallines caractéristiques des chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium et du tartrate de potassium (5). Le professeur Rosenbusch préconisa l'examen au microscope des précipités obtenus par les procédés usuels de voie humide (6).

(1) *On the figures of salts; on the solution of silver; on the figure of crystals: configuration of diamond; de particulis et structura adamantum.* Phil. Transactions (London, 1705-1709).

(2) *Mikroskopische Gemüths und Augenergotzungen.* Baireuth (1761).

(3) *Nouveau système de chimie organique fondé sur des méthodes nouvelles d'observation.* J.-B. Baillière (Paris, 1883).

(4) Raspail. *Notions préléminaires*, p. 31.

(5) Raspail. *Notions préliminaires*, p. 31.

(6) *Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien.* Von H. Rosenbusch, 1re édition (Stuttgart, 1873).

Un premier emploi pratique fort intéressant des réactions microchimiques fut fait, en 1876, par Streng, qui chercha à distinguer sous le microscope la néphéline et l'apatite, cristallisées l'une et l'autre en prisme hexagonal : le premier de ces deux minéraux, attaqué par l'acide chlorhydrique, fournit des cristaux cubiques de chlorure de sodium; le second, dissous dans l'acide azotique, donne naissance, en présence de molybdate d'ammonium, à des cristaux octaédriques jaunes de phosphomolybdate ; traitant ensuite par l'acide sulfurique la même solution, dont il avait fait cristalliser le phosphomolybdate, Streng provoquait la formation de gypse cristallisé. Il avait donc décelé les deux principaux éléments constitutifs de l'apatite : l'acide phosphorique et la chaux.

A quelque temps de là, E. Boricky (1) fit connaître une méthode microscopique permettant l'essai rapide de certains silicates (feldspaths, zéolithes, micas) en évitant les filtrations et par l'emploi d'un seul réactif (2) : l'acide hydrofluosilicique; sa méthode peut rendre encore aujourd'hui de réels services à la pétrographie, nous la résumerons plus loin (page 190).

En 1880, Haushofer (3) publia une étude microscopique de quelques précipités cristallins, accompagnée de deux belles planches dessinées d'après nature, et consacrée à la description des phosphate et arséniate ammoniaco-magnésiens, des pyro-antimoniates acides de sodium et de magnésium, du fluosilicate, du phosphate et de l'arséniate de baryum.

Peu après, Th. Behrens (4), dont les travaux dans ce sens se sont multipliés depuis, donnait une méthode générale permettant de reconnaître un grand nombre d'éléments dans un fragment d'un minéral.

La prise d'essai, inférieure à un demi-milligramme, après

(1) *Elememente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral und Gesteins-Analyse.* Von Dr Emmanuel Boricky (Prague, 1877).

(2) *Archiv. d. naturwissensch. Landesdurchforschung v. Böhmen*, t. III, 4e partie, p. 15, 1877.

(3) *Zeitsch. f. Kryst. u. Min.* (1879-1880), t. IV, p. 42 et pl. II et III.

(4) *Verslag en mededeel. d. k. Akad. Von Wetensch Natuurkund Afdeeling* (Amsterdam, 2e série, 17e partie, 1881). Traduction française dans les *Annales de l'École polytechnique* de Delft (1885).

avoir été finement pulvérisée, est attaquée par l'acide fluorhydrique ou le fluorure d'ammonium additionné d'acide chlorhydrique; on évapore, on reprend par l'acide sulfurique pour décomposer les fluorures, on évapore encore et on reprend une dernière fois par l'eau acidulée d'acide sulfurique. C'est la goutte finalement obtenue, renfermant les bases du minéral à l'état de sulfates, qui, fractionnée à l'aide d'une pipette capillaire, devra servir aux divers essais.

Tout d'abord, les sulfates insolubles ou peu solubles, sulfates de baryum, de strontium, de calcium, restent totalement ou partiellement à l'état de résidu blanc amorphe au fond de la petite capsule de platine où s'est effectuée l'attaque. Ils sont solubles dans l'acide sulfurique bouillant, qui abandonne ensuite par refroidissement et dilution d'abord le sulfate de *baryum*, puis le sulfate de *strontium* en cristaux lenticulaires plus ou moins développés; les cristaux de sulfate de *calcium* se déposent en dernier lieu avec leur forme caractéristique; on les retrouve également en présence des autres bases par évaporation de leur solution aqueuse.

Le *potassium* est caractérisé dans la partie soluble par addition de chlorure de platine; le *sodium* en se servant du sulfate de cérium; le *lithium* est précipité par le carbonate de sodium après séparation du gypse; le *magnésium* se reconnaît à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, l'*aluminium* en produisant l'alun de cæsium par addition du chlorure de ce dernier métal; le *soufre*, le *phosphore*, l'*arsenic*, transformés s'il est besoin en sulfates, phosphates et arséniates solubles, sont caractérisés à l'état d'alun de cæsium, de phosphate et d'arséniate ammoniaco-magnésien; le *chlore* est précipité à l'état de chlorure de plomb ou de thallium; le *fluor*, le *bore*, le *silicium*, à l'état de fluosilicate ou de fluoborate de sodium. Nous décrivons plus loin les formes cristallines de ces divers composés.

Vers la même époque Streng, dans une série de mémoires (1)

(1) *Neues Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal*, t. 1883, II, p. 365; 1885, t. I, p. 21; 1886, t. I, p. 49; 1888, t. II, p. 143; et *Bericht d. Oberh. Gesh. f. Nat. u. Heilk*, t. II, p. 258, et t. 24, p. 54.

fit connaître un certain nombre de réactions microchimiques entièrement nouvelles et indiqua le procédé à suivre pour effectuer des filtrations et des lavages de précipités, en opérant sur quelques gouttes de liquide. Il se sert d'une bande de papier à filtre disposée sur une lame porte-objet légèrement inclinée ; la goutte à filtrer est déposée à la partie supérieure. Streng caractérise l'*argent* et le *chlore* à l'état de chlorure d'argent déposé de sa solution ammoniacale ; le *soufre* à l'état de gypse ou d'alun de cæsium ; le *sélénium* en le précipitant sous forme de grains opaques par l'action de l'acide sulfureux ; le *phosphore* à l'état de phosphomolybdate d'ammonium ; le *sodium* et l'*uranium* en provoquant la cristallisation de l'acétate double d'uranium et de sodium ; le *lithium* en le précipitant à l'état de phosphate ; le *calcium* et le *strontium* en les transformant en oxalates ; le *baryum* en tartrate ou en ferrocyanure double de baryum et de potassium.

H. Rosenbusch, dans la deuxième édition du premier volume de son *Traité de Pétrographie*, datée de 1885 (1), décrit au point de vue microscopique : le chromate de *baryum*, le chloroplatinate de *glucinium*, le *bichromate* d'argent, les oxalates de *cérium*, d'*yttrium* et d'*erbium* ; il caractérise le *tungstène* à l'état de tungstate de calcium, le *tantale* et le *niobium* à l'état de tantalate et de niobiate de sodium, le *vanadium* à l'état de *métavanadate* d'ammonium, et il expose la méthode à suivre pour l'obtention de ces divers composés.

Le professeur Haushofer, de Munich, fit paraître en 1885 un ouvrage considérable, véritable traité didactique relatif au sujet qui nous occupe et intitulé : *Mickroskopische Reactionen, eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente unter dem Mikroskop, als Supplement zu den Methoden der qualitativen Analyse.* Cet ouvrage est accompagné de nombreuses figures dessinées par l'auteur d'après nature.

Plus récemment encore, C. Klément et A. Renard publièrent

(1) *Mikroskopische Physiographie der petrographisch wichtigen Mineralien*, 2e édition, p. 228-238 (Stuttgart, Schweizerbart, 1885).

un traité (1) résumant en partie l'ouvrage de Haushofer et qui, par sa forme concise et le choix judicieux des réactions les plus caractéristiques et les plus sensibles, peut être consulté avec bèaucoup de fruit.

Nous indiquerons encore le livre plus récent de Aug. Streng et C. W. Fuchs: *Anleitung zum Bestimmen der Mineralien*, 3e édition, 63-96. Giessen, Ricker, 1890.

Nous signalerons, en dernier lieu : un mémoire de H. Behrens auquel nous avons fait de fréquents emprunts, publié dans le *Zeitschrift f. anal. Chemie*, 1891, p. 125 à 175, traduit en anglais la même année dans le *Chemical News*, vol. LXIII et LXIV; un article résumant les principales méthodes d'analyse microchimique, inséré dans le deuxième supplément du dictionnaire de Wurtz et dû à M. Léon Bourgeois; enfin un traité complet d'*analyse qualitative microchimique*, fruit de la collaboration de MM. Behrens et Bourgeois, publié en 1893, dans l'*Encyclopédie chimique* (Dunod, éditeur).

Nous ne chercherons pas ici à ajouter aux réactions déjà si nombreuses de la microchimie; nous ne voulons pas non plus réunir et discuter dans ce résumé forcément succinct tous les procédés de recherche recommandés par les divers auteurs cités précédemment; notre rôle se bornera à énumérer les réactions dont l'emploi nous a paru, après expérimentation, le plus rapide, le plus simple ou le plus caractéristique. Nous avons donc écarté systématiquement les procédés trop longs ou trop délicats, nécessitant une attente de plusieurs heures ou basés sur la formation de cristaux très petits au milieu d'une masse floconneuse granulaire ou pulvérulente de produits accessoires, parmi lesquels ils passeraient inaperçus ; nous avons enfin évité autant que possible les réactions dont la production exige les opérations délicates de la filtration, de la décantation ou de la sublimation. Il nous a semblé inutile de représenter par la gravure l'aspect des

(1) *Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative*, édité à Bruxelles, par A. Manceaux, et à Paris, par G. Carré (1886). Épuisé.

divers sels cristallisés; car nous sommes convaincu que la production de la réaction à l'aide de solutions types dans des conditions analogues est le seul procédé certain d'identification.

Matériel.

Le matériel employé pour les analyses microchimiques n'est pas compliqué.

Il se compose en premier lieu d'un *microscope*, dont le pouvoir grossissant pourra varier de 100 à 200 diamètres environ. Un plus fort grossissement est absolument inutile et nuirait même souvent à la netteté des réactions. On devra s'efforcer de grossir surtout par l'oculaire, tandis que l'objectif sera maintenu à une assez grande distance du porte-objet, 2 à 3 centimètres environ; on ménagera ainsi le microscope et l'on pourra éviter la plupart du temps l'emploi d'une protection spéciale de l'objectif, qui serait rendue nécessaire avec un plus faible éloignement par suite des vapeurs corrosives que certains réactifs sont susceptibles d'émettre. Les cristaux soumis à l'examen devront être fortement éclairés. Les appareils de polarisation ne deviendront utiles que dans des cas exceptionnels.

L'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium, les acides fluorhydrique, azotique et chlorhydrique concentrés seront bannis absolument de la pièce, où l'on effectuera les recherches microscopiques. Lorsque l'intervention de l'acide fluorhydrique ou du fluorure d'ammonium sera rendue nécessaire, il deviendra indispensable de protéger l'objectif par une lame très mince de verre ou de mica, maintenue contre la lentille à l'aide d'une petite goutte de glycérine.

On emploiera, comme supports, des *lamelles de verre* mesurant 75 millimètres sur 27 et des *lamelles couvre-objet* plus minces que les premières et n'ayant que 20 millimètres environ de côté. Ces diverses plaques de verre devront pouvoir supporter sans se briser une température voisine de 300 degrés.

Lorsque les liqueurs sur lesquelles on opère seront fluorifères, on devra se servir d'une *lamelle porte-objet* enduite de *baume de Canada* ; voici dans ce cas la façon d'opérer :

Le baume est tout d'abord chauffé dans une capsule plate aux environs de 120 degrés pour en éliminer l'humidité. La masse refroidie et solidifiée est alors grossièrement concassée, puis on en fait une solution sirupeuse dans l'éther ou dans le sulfure de carbone, ce qui est préférable. Les plaques de verre que l'on veut vernir sont légèrement chauffées, puis recouvertes de la solution de baume, que l'on étale bien et que l'on abandonne à la dessiccation à la température ordinaire. La présence d'humidité provenant, soit du baume, soit de l'éther, soit de l'air même, peut-être cause d'une opacité de la couche que la chaleur ne parvient pas toujours à faire disparaître. La pellicule de baume devra être bien transparente, résister aux acides, supporter facilement le lavage à l'eau et même une légère friction ; on se rappellera que les solutions alcalines la rendent molle et opaque.

L'attaque des minerais s'effectue dans de petits *creusets* ou *capsules* en *platine* que l'on chauffe au *bain de sable;* on peut se servir également de *cuillers* de même métal ayant de 10 à 15 millimètres de diamètre, que l'on exposera à la flamme d'une lampe à gaz. Ces différents appareils devront être d'une propreté absolue ; on les nettoiera soigneusement après chaque opération.

Pour transporter d'un endroit à l'autre les très petites portions de liquides sur lesquelles s'effectuent les essais, on devra employer de petites *pipettes en verre*, que l'on obtiendra en étirant à la lampe des tubes à gaz d'environ 5 millimètres de diamètre. Les pipettes auront de 6 à 8 centimètres de longueur; elles devront abandonner sur le porte-objet des gouttes d'eau, du poids de 1 milligramme, qui formeront un cercle parfait d'environ 3 millimètres de diamètre.

Pour la manipulation des réactifs solides ou liquides, on emploiera des *fils de platine* d'environ $0^{mm},5$ de diamètre ; à l'une de leurs extrémités, on formera une boucle, tandis que

l'autre extrémité sera soudée à un petit tube de verre servant de manche.

On se servira avantageusement d'une *lampe de Bunsen* ou d'une *lampe à alcool* produisant une flamme de 1 centimètre au plus, pour effectuer les évaporations, les concentrations ou les dessiccations.

Réactifs.

Les réactifs employés dans les essais microchimiques devront être absolument purs ; on s'en assurera en les essayant à blanc par la méthode microchimique ; on vérifiera s'ils ne fournissent pas d'eux-mêmes des cristaux comparables à ceux des produits qu'ils sont chargés de découvrir. On les conserve, soit en poudre, soit en solution saturée dans de petits flacons de verre ou d'ébonite. Ils sont en très grand nombre ; nous énumérerons les principaux d'entre eux.

Ce sont les acides fluorhydrique, chlorhydrique, azotique, sulfurique, acétique, oxalique, fluosilicique, phosphomolybdique.

La potasse, la soude, l'ammoniaque en solution caustique.

L'iodure de potassium, le ferricyanure et le ferrocyanure de potassium, l'azotite, l'azotate, le chlorate, l'oxalate et le bichromate de potassium.

Le carbonate et le bicarbonate de sodium, le sel de phosphore.

Le fluorure d'ammonium, le carbonate et le molybdate d'ammonium.

Le chlorure de cæsium, le chlorure de rubidium et le sulfate de thallium.

L'acétate d'uranium et l'acétate de plomb.

Le sulfate de bismuth.

Le chlorure d'étain, le bichlorure de platine.

Le magnésium métallique.

On devra conserver dans des petits flacons d'argent ou de platine les réactifs contenant du fluor ; l'emploi de la gutta est moins recommandable.

Opérations.

Préparation de la matière. — On devra s'assurer, par un examen préalable à la loupe, que les parcelles de matières soumises à l'essai sont exemptes de corps étrangers et correspondent bien à la substance que l'on veut étudier ; cette opération est presque indispensable, lorsque l'on a affaire à une roche ou à un minerai souvent constitués par des éléments fort petits accolés les uns aux autres et différents d'aspect et de composition. Dans bien des cas, la séparation grossière effectuée par tamisage, lévigation, emploi des liqueurs denses ou du barreau aimanté, devra être complétée par un triage fait à la loupe montée à l'aide d'une pincette ou d'une aiguille à préparer enduite de glycérine ; les parcelles de matière adhérentes à la glycérine seront séparées facilement en plongeant dans une goutte d'eau l'extrémité de l'aiguille. Finalement on pulvérisera au mortier d'agate la prise d'essai purifiée et il suffira, dans la majeure partie des cas, d'effectuer l'attaque sur quelques dixièmes de milligramme.

Parfois, l'essai doit porter sur les éléments constitutifs d'une roche déjà préparée en lame mince pour les observations microscopiques. Dans ce cas, on enduit la lame mince d'une solution de baume de Canada, que l'on abandonne à la dessiccation ; puis, à l'aide d'une pointe effilée, on met à découvert la partie du minéral que l'on veut étudier. Le liquide corrosif employé pour l'attaque agit alors sur l'élément seul que l'on veut analyser.

Si l'on craint l'action du réactif sur le baume, on peut, suivant le conseil de Streng, le recouvrir d'une lamelle en verre ou en platine percée d'un petit trou, que l'on place juste au-dessus de la portion à dissoudre. On chauffe au bain-marie, ce qui a pour effet de coller le baume et la lamelle. On laisse refroidir et l'on nettoie avec un pinceau imbibé d'alcool la partie du minerai correspondante au petit trou, dans lequel on dépose ensuite la goutte d'acide servant à l'attaque.

Attaque. — L'attaque de la matière pulvérisée se fait, suivant les cas, avec les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique ou fluorhydrique, dans une capsule de platine chauffée au bain de sable ou dans une cuiller de platine chauffée sur la flamme du bec Bunsen. On évapore à sec, on reprend par quelques gouttes d'eau et l'on sépare par décantation ou filtration la solution d'avec le résidu. Lorsque l'attaque par les acides ne suffit pas, on a recours aux opérations de voie sèche, que l'on peut effectuer avec les appareils et les réactifs usités dans les procédés d'analyse au chalumeau.

Décantation, filtration. — On sépare assez facilement un résidu lourd de la liqueur qui le surmonte, en versant le tout sur une lame de verre et laissant quelques minutes en repos; après quoi, à l'aide d'un fil de verre ou de platine fin, on trace avec le liquide clair un canal étroit d'environ 1 centimètre de longueur, dont on élargit graduellement l'extrémité opposée à celle où il prend naissance. La solution clarifiée se sépare ainsi presque complètement du résidu, que l'on dessèche avec quelques menus fragments de papier à filtre.

Fig. 56.

Pour éliminer un précipité léger, floconneux, on introduit le tout par aspiration dans un petit tube d'environ 2 à 3 millimètres de diamètre et jouant l'office de pipette (fig. 56). L'aspiration se fait très facilement, en comprimant tout d'abord entre les doigts, puis en abandonnant à lui-même un petit tube de caoutchouc placé à la partie supérieure; l'extrémité libre de ce petit tube doit avoir été fermée par un fragment d'agitateur ou un morceau de tube effilé, dans lequel on a fixé un petit crochet en fil de fer ou de platine pouvant servir à suspendre le tout. La pipette et son contenu sont suspendus quelques minutes, au bout desquelles le précipité se trouve réuni à la partie inférieure; on chasse alors par compression une ou deux gouttes de liqueur entraînant la partie insoluble, tandis que le liquide

resté dans le tube se trouve absolument clair et peut servir à d'autres essais.

M. Streng a fait connaître un procédé très élégant pour filtrer quelques gouttes de solution et laver au besoin le précipité que l'on sépare. Ce procédé, anciennement décrit par Beudant (Cours élémentaire de minéralogie, 100. Paris, 1841) repose sur l'emploi d'une lame de verre, que l'on dispose en pente très douce et à laquelle on fait adhérer une languette de papier à filtre, de 2 à 3 centimètres de long sur 2 millimètres de large, humectée et taillée en pointe à son extrémité la plus basse. Il suffit de déposer goutte à goutte la liqueur à filtrer en haut de cette bandelette pour que le précipité se trouve arrêté par le papier, tandis que la solution claire s'écoule à la partie inférieure.

H. Behrens effectue une sorte de siphonage par un procédé identique; il transporte à l'aide d'une bandelette de papier P (fig. 57), qui peut n'avoir que 1 millimètre de large sur 10 de long, la solution limpide, d'un porte-objet B légèrement incliné, sur un autre porte-objet C placé horizontalement à 5 millimètres environ plus bas que le premier.

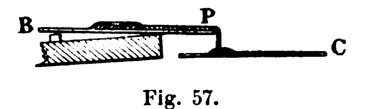


Fig. 57.

On peut également se servir, pour les filtrations plus importantes, d'un tout petit filtre conique reposant sur un anneau en fil de platine.

Concentration, évaporation, dessiccation. — Les évaporations et concentrations de liqueurs trop étendues peuvent être effectuées sur des lamelles de verre mince, que l'on expose au-dessus d'un bec Bunsen, dont la flamme ne dépasse pas 1 centimètre de hauteur. Lorsque l'on opère sur des solutions relativement volumineuses et étendues, on les place goutte à goutte à l'aide d'une pipette, à mesure que l'évaporation se produit, sur l'endroit le plus chaud de la lame de verre servant de support; lorsque la dernière goutte est évaporée à moitié, on retire rapidement la lame de verre, qui doit être très mince

pour que le refroidissement se produise le plus rapidement possible; on peut l'activer, d'ailleurs, en posant la lame sur une plaque de verre froide un peu épaisse.

S'agit-il de concentrer une seule goutte de liquide tout en évitant une évaporation complète ? On disposera cette goutte sur une lame de verre très mince, dénommée couvre-objet, et mesurant 18 millimètres de côté; on placera le tout à l'extrémité d'une lamelle porte-objet en verre plus épais et à surface plus grande (75-27) que l'on chauffera avec précaution au-dessus d'une courte flamme; lorsque la concentration désirée est sur le point d'être atteinte, il ne reste plus qu'à retirer du feu et à faire glisser rapidement la lamelle couvre-objet à l'extrémité restée froide de la lame porte-objet servant de support.

Lorsque les concentrations sont effectuées dans le but d'obtenir la cristallisation d'un sel soluble, il est préférable de les produire à la température ordinaire à l'aide d'un courant d'air dirigé sur la goutte soumise à l'essai au sortir du tube d'un chalumeau fortement chauffé. Les cristaux ainsi obtenus seront toujours plus réguliers et répartis d'une manière plus uniforme (H. Behrens).

Réactions.

Les réactions ont lieu le plus souvent sur les lames de verre porte-objet; on y dépose bord à bord une goutte de la solution à essayer à l'aide d'une petite pipette et une goutte de réactif en se servant d'un fil de platine, puis on réunit les deux solutions par un étroit canal, à l'aide d'un fil de verre ou de platine, de façon que le mélange se fasse tranquillement, ce qui facilite le formation des cristaux volumineux.

Il est préférable, pour certaines cristallisations, de se servir d'un réactif solide; on introduit alors un fragment de ce dernier, à l'aide d'un fil de platine recourbé, au centre même de la goutte soumise à l'essai.

§ 10.

PRINCIPALES RÉACTIONS CARACTÉRISTIQUES
DES MÉTALLOÏDES

---

1. Chlore. — 1° Le sulfate de thallium produit dans les solutions de chlorures de petits cristaux incolores dérivant du système cubique, blancs par réflexion, presque noirs par transmission, à cause de leur pouvoir réfringent considérable. Le chlorure de thallium TlCl est relativement soluble dans l'eau chaude, qui abandonne par refroidissement des cubes isolés nettement formés. Les acides azotique et sulfurique réduisent la sensibilité de la réaction. On peut l'exalter au contraire en ajoutant un peu de sulfate de platine à la solution d'essai sur laquelle le sulfate de thallium seul n'aurait eu aucune action; il se produit dans ce cas de petits octaèdres jaunes de chlorure double de platine et de thallium $PtCl^4 . 2TlCl$.

2° L'acétate de plomb précipite du chlorure de plomb $PbCl^2$ qui se dépose sous forme d'aiguilles ou de lamelles rhombiques, souvent groupées parallèlement ou croisées en forme d'X. Le chlorure de plomb se dissout dans l'eau bouillante, il cristallise très bien par refroidissement. L'acide azotique diminue la sensibilité.

3° L'azotate d'argent donne naissance à un coagulum blanc de chlorure d'argent AgCl. Le précipité se redissout dans l'ammoniaque, qui l'abandonne par évaporation spontanée sous forme d'octaèdres ou de cubo-octaèdres très petits, réfractant fortement la lumière.

4° Un mélange de sulfate de potassium et de sulfate de platine donne naissance au chloroplatinate de potassium

$PtCl^4 2KCl$, cristallisé en magnifiques octaèdres jaune citron réfractant considérablement la lumière ; on y reconnaît facilement les formes du cube et du cubo-octaèdre ; lorsque le dépôt s'est produit rapidement, les cristaux se groupent souvent par trois ou quatre, affectant la forme de feuilles de trèfle ou de croix. On devra soigneusement éviter, dans cette réaction, l'emploi d'un excès de réactif et surtout de sulfate de platine.

2. Brome. — 1° Les réactions 1°, 2° et 3° indiquées précédemment pour la recherche du chlore, s'appliquent dans des conditions identiques à la caractérisation du brome. Les réactifs sont peut-être un peu moins sensibles, les cristaux formés un peu plus petits ; à cette différence près, l'action d'un bromure est la même que celle d'un chlorure sur les sels de thallium, de plomb ou d'argent au point de vue microchimique.

2° Les sulfates de platine et de potassium donnent naissance à un bromoplatinate $PtBr^4 2KBr$ cristallisé en octaèdres rouge orangé, qui, dans un mélange de chlorure et de bromure, précéderont le dépôt des octaèdres jaune citron de chloroplatinate ; ceux-ci se forment presque exclusivement aux bords de la goutte d'essai.

3° En plaçant une trace d'empois dans un liquide contenant un bromure, puis acidifiant par l'acide sulfurique et ajoutant finalement de l'azotite de potassium avec précaution, les grains d'amidon deviendront d'un jaune plus ou moins orangé suivant la proportion de brome. La réaction est caractéristique, mais malheureusement assez peu sensible.

3. Iode. — 1° Les iodures de thallium, d'argent, de plomb sont peu favorables à la caractérisation de l'iode et ne sont d'aucune utilité pour les mélanges de brome et d'iode, leur séparation et leur distiction d'avec les bromures de ces métaux étant excessivement difficiles.

2° Le nitrate ou le chlorure de palladium produit un précipité brun noir floconneux d'iodure de palladium PdI^4.

3° Les sulfates de platine et de potassium fournissent des octaèdres noirs d'iodoplatinate de potassium $PtI^2 2KI$. Ce composé se produit sur le porte-objet avec plus de rapidité que les bromo- et chloroplatinate correspondants.

4° Le chlorure de mercure précipite de l'iodure de mercure HgI^2, de couleur écarlate en lumière incidente; on peut y distinguer des tables ou des octaèdres quadratiques. La réaction est sensible et caractéristique.

5° La réaction la plus convenable est la coloration bleue que prennent les grains d'amidon en présence d'iode, mis en liberté par un procédé analogue à celui que nous avons signalé pour la caractérisation du brome, mais ici beaucoup plus sensible. Lorsque l'iode et le brome se trouvent en présence, la coloration jaune que ce dernier communique à l'amidon se trouve complètement masquée par le bleu intense de l'iodure. Cependant, si l'on ajoute à la goutte de liquide, tenant en suspension les grains colorés, de l'acide chlorhydrique, puis un petit fragment de chlorate de potassium, l'amidon se décolore en passant en présence du brome par une coloration jaune intermédiaire, qui ne se manifeste pas en l'absence de ce dernier métalloïde.

4. Fluor. — 1° La matière fluorée, préalablement rendue attaquable par fusion au fil de platine à l'aide de carbonate de sodium, s'il y a lieu, est attaquée dans une petite cuiller de platine par de l'acide sulfurique concentré en présence d'un peu de silice. Les vapeurs de fluorure de silicium qui se dégagent dans ces conditions, sont condensées sur une petite lame de platine légèrement convexe, humectée d'eau et dans la partie concave de laquelle on a placé quelques gouttes d'eau froide. La dissolution d'acide fluosilicique ainsi obtenue est placée sur une lamelle porte-objet vernie au baume de Canada, puis additionnée d'une goutte de chlorure de sodium; il se fait alors des rosettes, des tables hexagonales et des prismes bipyramidés de fluosilicate de sodium $SiFl^4 2NaFl$, à contour bien défini. Limite de sensibilité de la réaction : $0^{mg},002$ de

fluor. Si l'on veut reconnaître un fluorure soluble dans l'eau, la distillation deviendra inutile et la sensibilité de la réaction permettra de retrouver $0^{mg},0004$ de fluor.

2° Le fluosilicate que fournissent les sels de baryum $SiFl^4BaFl^2$ produit une réaction plus sensible, mais moins caractéristique, car il se sépare très souvent des cristaux arborisés assez peu nets et l'on n'obtient que rarement les rhomboèdres aigus et les prismes hexagonaux caractérisant ce sel.

5. Azote. — 1° Les *azotites* sont reconnus en solution par addition d'empois d'amidon, d'acide sulfurique et d'iodure de potassium. Il se produit un magnifique composé bleu d'iodure d'amidon (voir *Iode*, 5°).

2° Les *azotates* peuvent être transformés en azotites par ébullition avec de la poudre de zinc ou de magnésium, et l'on retombe dans le cas ci-dessus.

On peut également les distiller en présence d'acide sulfurique et ajouter au liquide condensé de l'eau de baryte ; il se produit alors par évaporation de l'azotate de baryum en cubes ou octaèdres réguliers.

On pourrait encore utiliser l'azotate de cinchonamine, étudié par Arnaud, qui se produit par addition d'un sel soluble de cinchonamine dans une solution d'azotate et se dépose sous forme de lamelles allongées, terminées par un pointement aigu, dérivant d'un prisme clinorhombique allongé suivant l'axe de symétrie (Bourgeois).

3° L'azote à l'état d'*ammoniaque* est caractérisé, sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien $PO^4MgAzH^4.6H^2O$. On place l'une à côté de l'autre, sur le porte-objet, la solution à examiner additionnée d'une très faible quantité de sulfate de magnésium, et une goutte d'eau distillée contenant en dissolution du phosphate et du bicarbonate de sodium, on chauffe avec précaution et l'on réunit les deux liquides. Les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien apparaissent alors; ce sont des prismes orthorhombiques, souvent doués d'une hémiédrie particulière, qui les fait ressembler à des auges de maçon

renversées. Les cristallites sont très nombreux et très variés; ils revêtent surtout la forme d'X plus ou moins ramifiés, d'enveloppes postales ou de petites feuilles groupées par 3 ou 4. Cette réaction demande une certaine habitude; lorsque la quantité d'ammoniaque est très faible, il se précipite du phosphate de magnésium floconneux et amorphe. Si l'on recherche l'ammoniaque dans un liquide contenant de la chaux, on devra employer du chlorure de magnésium et de la soude caustique.

Le sel ammoniacal peut aussi être décompose à chaud par de la soude caustique, les vapeurs ammoniacales condensées sur une goutte d'acide sulfurique étendu et le sulfate d'ammonium transformé en chloroplatinate d'ammonium par addition de chlorure platinique. Le sel double d'ammonium comme celui de potassium présente l'aspect d'octaèdres jaunes nettement formés et fortement réfringents.

4° Une dissolution aqueuse de *cyanures*, chauffée avec de la potasse caustique, puis additionnée d'un sel ferrique et rendue finalement acide par HCl, produit des flocons bleus de ferrocyanure de potassium.

6. Phosphore. — 1° Le phosphore, transformé, si besoin est, en posphate soluble, est caractérisé sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien ($PO^4MgAzH^4.6H^2O$) précédemment décrit (Azote, 3°). Ce procédé est surtout employé pour la recherche des phosphates désagrégés par fusion avec les alcalis. Leur solution aqueuse est placée sur la lamelle de verre à côté d'une goutte d'eau contenant en solution du sulfate de magnésium et du chlorure d'ammonium. On chauffe le tout au-dessus du bec Bunsen, et l'on unit les deux dissolutions par une goutte d'ammoniaque.

2° Pour rechercher l'acide phosphorique dans une liqueur acide on emploie le molybdate d'ammonium en solution azotique, qui produit un précipité jaune très dense de phosphomolybdate d'ammonium, $P^2O^5,24MoO^3,3(AzH^4)^2O,3H^2O$ formé de cubes, octaèdres et dodécaèdres rhomboïdaux présentant souvent l'aspect sphérique. L'action de la chaleur favorise la

précipitation. On devra s'assurer de l'absence d'acide arsénique ou de silice, qui peuvent produire des précipités d'arsénio- ou de silico-molybdate en tous points analogues au précédent.

7. Arsenic. — 1° Les *arsénites* sont additionnés d'acide azotique dilué, puis on concentre la solution à une douce chaleur. L'acide arsénieux se sépare alors sous forme de petits cristaux octaédriques incolores et très réfringents, virant au jaune en présence de l'hydrogène sulfuré.

2° Les *arséniates* seront traités comme les phosphates. L'arséniate ammoniaco-magnésien et l'arséniomolybdate d'ammonium sont absolument semblables aux sels phosphoriques correspondants et s'obtiennent par des manipulations identiques.

L'arséniate magnésien dissous dans l'acide acétique fournit, par évaporation en présence d'azotate d'argent, de l'arséniate d'argent en grains rouge brique; le phosphate magnésien donne dans les mêmes conditions du phosphate d'argent jaune serin.

On peut fonder une distinction sur ce fait que la précipitation de l'arsénio-molybdate est plus lente à s'effectuer que celle du phospho-molybdate; mais, en cas de doute, on devra préférer la transformation en sel ammoniaco-magnésien, dont le traitement postérieur par l'acide acétique et l'azotate d'argent permet une différenciation très facile de l'arsenic et de phosphore.

3° En sursaturant par l'ammoniaque, chauffant doucement et ajoutant un peu de chlorure de calcium, on obtient un arséniate ammoniaco-calcique AsO^4CaAzH^4, H^2O analogue à l'arséniate ammoniaco-magnésien, mais soluble dans le sel ammoniac; les phosphates traités de même ne fournissent rien de semblable.

8. Carbone. — Les *carbonates* solubles, traités par les sels de calcium, de strontium ou de plomb, fournissent, sous le champ du microscope, des carbonates cristallisés faciles à reconnaître. Le carbonate de calcium CO^3Ca, tout d'abord

pulvérulent, se transforme lentement en petits rhomboèdres et en cristaux fibreux. Le carbonate de plomb CO^3Pb se présente sous l'aspect d'aiguilles et de baguettes orthorhombiques. Le carbonate de strontium CO^3Sr cristallise difficilement; à chaud et en solutions étendues, on peut obtenir des cristaux fibreux réunis en houppes.

Le *carbone* libre sera attaqué par un excès de salpêtre, on reprendra par l'eau et l'on caractérisera dans la solution aqueuse le carbonate alcalin formé, par addition d'un sel de calcium.

Pour la recherche des carbonates insolubles, on traitera la matière solide, sous le champ même du microscope, par de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique étendu. Il sera très facile de distinguer ainsi les bulles gazeuses provenant de l'attaque de très faibles quantités de carbonate.

9. Bore. — Les solutions d'acide borique dans l'acide fluorhydrique abandonnent, sous l'action des sels de potassium, des lamelles orthorhombiques de fluoborate de potassium $BoFl^3.KFl$, souvent tronquées sur les angles aigus et obtus, avec biseaux sur ces derniers. En liqueur un peu concentrée, les cristaux deviennent prismatiques; si la concentration est trop grande, le précipité est gélatineux. On peut dissoudre le fluoborate de potassium dans l'eau chaude et obtenir par refroidissement lent d'assez belles cristallisations. Si l'on craint la présence du silicium dans la solution fluorhydrique d'acide borique, on l'éliminera par évaporation avant l'addition de chlorure de potassium; le fluorure de bore ne distille complètement qu'à une température relativement élevée. On pourra également précipiter tout d'abord le silicium à l'état de fluosilicate de baryum (voir *Fluor* 2°). Il est à peine utile de rappeler que les dissolutions se font dans le platine et les réactions sur les lames vernies au baume de Canada.

10. Silicium. — 1° La recherche du silicium se fait d'une

façon absolument analogue à celle du fluor (1°). La seule différence consiste dans l'attaque de la matière d'essai effectuée à l'aide d'un mélange d'acides sulfurique et fluorhydrique au lieu d'acides sulfurique et silicique. Le fluorure de silicium, distillé et condensé, est additionné de chlorure de sodium; on obtient par évaporation les étoiles, prismes et pyramides hexagonaux rose pâle caractérisant le fluosilicate de sodium. Les fluorures de bore et de titane, qui seraient susceptibles de fournir une réaction analogue à celle du fluorure de silicium, distillent à une température plus élevée; on pourra donc les séparer, en conduisant avec précaution l'attaque et la distillation, qui devront se faire aux environs de 140 degrés.

2° Pour beaucoup de silicates facilement attaquables, il suffit de chauffer avec précaution l'échantillon avec de l'acide chlorhydrique et du fluorure d'ammonium, après quoi l'on peut procéder à la précipitation dans la solution fluorhydrique même, à l'aide du chlorure de sodium (Behrens). Si le silicate contient du potassium, une partie du silicium se séparera à l'état de fluosilicate de potassium avant l'addition du sel de sodium. Le fluosilicate de potassium se dépose sous forme de cubes, octaèdres, cubo-octaèdres très petits. On se souviendra que le titane, le zirconium, l'étain et le bore donnent avec le sodium des sels analogues au fluosilicate de sodium.

3° Si l'on veut, dans une lame mince préparée pour les observations microscopiques, mettre en évidence les silicates attaquables aux acides, on traite la lame par de l'acide chlorhydrique, on la lave, on l'arrose avec une matière colorante (fuchsine, violet de Paris, vert malachite) et on lave de nouveau. La silice gélatineuse, provenant de l'attaque des silicates, conserve seule la teinte et indique par des taches colorées la place qu'occupaient antérieurement les silicates attaquables.

11. Soufre. — 1° Les sulfures seront transformés en sulfates alcalins solubles par fusion avec du nitre ou du carbonate de sodium; les sulfates insolubles seront attaqués par le car-

bonate de sodium seul. La masse reprise par l'eau fournit une solution qui, acidulée par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique et traitée par le chlorure de calcium, abandonne par évaporation spontanée des lamelles clinorhombiques souvent maclées en fer de lance ou en X, constituées par du sulfate de calcium hydraté ou gypse. En solution chlorhydrique surtout, on pourra observer encore des cristaux minces aciculaires, groupés en étoiles ou présentant l'aspect de queues d'hirondelles. La limite de sensibilité de la réaction peut atteindre $0^{mg},0002$. La présence d'une quantité notable de sels alcalins, de chlorure de chrome, de fer ou d'aluminium nuit à la réaction. Ces trois derniers métaux peuvent d'ailleurs être éliminés par une ébullition de quelques instants, après addition d'acétate de sodium ou d'ammonium.

2° Un mélange de chlorure d'aluminium et de chlorure de cæsium occasionne la formation d'alun de cæsium $SO^4Cs^2.(SO^4)^3 Al^2.24H^2O$ en cristaux octaédriques ou cubo-octaédriques gris et incolores ; cette réaction est moins influencée que la précédente par la présence des sels alcalins et présente l'avantage de se prêter à une application directe en présence de chrome, d'aluminium ou de fer ; elle permet de retrouver $0^{mg},00012$ de soufre.

3° Pour les solutions très diluées, on pourra utiliser la formation du sulfate de baryum, de strontium ou de plomb. La réaction, d'une extrême sensibilité, ne donne malheureusement naissance qu'à des précipités amorphes ou très peu cristallins.

12. Sélénium. — La meilleure réaction microchimique est basée sur la réduction de l'acide sélénieux, en solution faiblement acide, par la poudre de zinc ou de magnésium. Si l'on dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique le métal précipitant, le sélénium reste en suspension sous forme de flocons rouges. En présence de quantités de sélénium un peu notables, le métalloïde réduit présente, après dissolution du magnésium en excès, l'aspect de petites sphères rouges transparentes con-

servant l'apparence des grains métalliques, qu'elles recouvraient comme d'un manteau (Behrens).

La réduction de l'oxyde de sélénium par l'acide sulfureux fournit une réaction moins sensible que la précédente. Limite de sensibilité : $0^{mg},02$ au lieu de 0,0001.

13. Tellure. — 1° Le magnésium précipite le tellure après réduction, comme le sélénium. Le tellure se dépose avec l'aspect d'écailles ou de pellicules gris foncé. L'arsenic masque la réaction, tandis qu'une quantité relativement faible de tellure empêche la caractérisation du sélénium.

2° Le chlorure de cæsium produit dans les solutions chlorhydriques de tellure des octaèdres jaunes de chlorotellurite de cæsium $TeCl^4.2CsCl$ semblables aux octaèdres de chloroplatinate. Le sel double de tellure et de cæsium n'est pas susceptible de se dissoudre dans l'eau et de recristalliser par évaporation, comme le fait le sel de platine et de potassium. Ce caractère ne peut être employé que dans les solutions chlorhydriques. L'iodure de potassium fait virer au noir les cristaux jaunes de chlorotellurite.

3° On pourra séparer le tellure du sélénium à l'aide de l'iodure de potassium, qui, dans la solution chlorhydrique des deux métalloïdes, précipite tout d'abord de l'iodure de tellure en baguettes, rhombes et hexagones opaques, paraissant brun rouge en lumière réfléchie. Le tétraiodure de sélénium se produit en dernier lieu, amorphe, d'une couleur rouge écarlate, ou cristallisé en baguettes ou en tablettes rouge sang (H. Behrens).

Principales réactions caractéristiques des métaux.

14. Potassium. — 1° Une très belle réaction microchimique s'obtient par addition de chlorure de platine dans un sel de potassium légèrement acide. Le chloroplatinate formé $PtCl^4.2KCl$ cristallise en magnifiques octaèdres jaune citron,

plus ou moins modifiés par les faces du cube; les cristaux sont d'autant plus volumineux qu'ils se sont déposés lentement. Si la précipitation se produit instantanément par suite d'une trop forte concentration de la liqueur, elle se manifeste sous forme d'un trouble cristallin jaune.

La réaction est excellente en l'absence de cæsium, de rubidium et d'ammonium; elle permet de reconnaître une quantité de potassium n'excédant pas $0^{mg},0005$. Un excès d'acide, spécialement d'acide sulfurique, diminue la sensibilité; mais on peut contrebalancer cette action nuisible par addition d'acétate de sodium ou de magnésium.

2° L'acide phosphomolybdique en excès fournit, dans les solutions fortement acidifiées par l'acide azotique ou chlorhydrique, un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium $P^2O^5.24MoO^3.3(AzH^4)^2O.3H^2O$, formé de très petits octaèdres ou dodécaèdres rhomboïdaux. Cette réaction, bien que douée d'une sensibilité un peu supérieure à la précédente, est cependant moins recommandable; l'acide phosphomolybdique seul dépose en effet par simple évaporation des octaèdres semblables à ceux que donne le phosphomolybdate et produit avec les sels de cæsium, rubidium, ammonium et lithium, les mêmes phénomènes qu'avec ceux de potassium.

3° La formation de fluosilicate de potassium, ni celles de bitartrate de potassium, de perchlorate de potassium, d'alun, de chlorostannate de potassium, ne peuvent guère être recommandées pour la caractérisation des sels potassiques.

15. Sodium. — 1° Un excellent réactif du sodium est fourni par la dissolution acétique concentrée d'acétate d'uranyle. De très faibles traces de sodium ($0^{mg},0008$) y produisent la formation d'un acétate double d'uranyle et de sodium $C^2H^3O^2(UO^2).C^2H^3O^2Na$, cristallisant nettement en tétraèdres réguliers d'un jaune verdâtre. La solution soumise à l'essai doit être débarrassée à l'avance des acides forts par évaporation; pour atteindre ce but, il faut éviter autant que possible l'emploi d'acétate d'ammonium à cause de l'action néfaste

produite sur la réaction par les sels ammoniacaux. Le chlorure de platine est également nuisible (Streng). Enfin, il sera bon de toujours essayer le réactif à blanc avant son emploi et de le conserver en cristaux : car sa solution dans un flacon de verre se charge en quelques jours d'une quantité d'alcali suffisante pour fournir la réaction caractéristique du sodium (L. Bourgeois).

2° Si l'on emploie comme réactif l'acétate d'uranyle et de magnésium ou si, avec de faibles quantités de sodium, la solution soumise à l'essai contient des bases de la série magnésienne : magnésium, fer, nickel, cobalt, glucinium, zinc, cadmium, cuivre, on voit se former un autre sel également coloré en jaune verdâtre pâle, dont la forme cristalline est le rhomboèdre basé, offrant souvent des facettes secondaires qui lui donnent l'apparence d'un icosaèdre régulier. Ces cristaux sont constitués par un acétate triple d'uranyle, de sodium et de l'une des bases de la série magnésienne. On peut retrouver ainsi jusqu'à $0^{mg},0004$ de sodium.

3° Le fluosilicate de sodium précédemment décrit (fluor, 1°; silicium, 1°) a été conseillé par Boricky pour la caractérisation des sels de sodium. Il est obtenu par addition d'acide fluosilicique dans les solutions à examiner; on peut également provoquer sa formation en plaçant un petit fragment de fluosilicate d'ammonium dans la goutte de liquide que l'on soupçonne contenir de la soude. La limite de la réaction atteint $0^{mg},00016$ de sodium. Le composé ne se forme dans les solutions trop diluées qu'après concentration.

4° H. Behrens a proposé l'emploi de sous-nitrate de bismuth dissous dans l'acide azotique et additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. On place sur la lamelle de verre une goutte du réactif, au centre de laquelle on fait tomber un petit fragment de la matière d'essai. Une légère élévation de température (50 à 60 degrés) accélère la précipitation du sel double de sodium et de bismuth $3SO^4Na^2.2(SO^4)^3Bi^2$ qui se forme autour de l'échantillon en revêtant l'aspect de très fines baguettes incolores. En présence de sels de potassium, il se produit quelque

temps après, dans toute la masse, des tablettes hexagonales incolores. L'ammonium se comporte comme le potassium. La limite de la réaction serait $0^{mg},00004$ de sodium et $0^{mg},0002$ de potassium.

5° Haushofer conseille l'usage du réactif de Frémy (pyroantimoniate acide de potassium) qui produit un dépôt cristallin de pyroantimoniate acide de sodium sous forme de prismes bipyramidés et d'octaèdres quadratiques. La réaction ne fournit de résultats satisfaisants que si la solution ne renferme que des métaux alcalins, sous une très grande dilution, et par évaporation spontanée.

16. Lithium. — 1° Le phosphate de sodium provoque, par l'action d'une légère élévation de température, la formation de phosphate de lithium, donnant des petits bâtonnets arrondis groupés en forme de poignards à courte lame et d'étoiles à quatre ou cinq rayons.

2° Le carbonate d'ammonium fournit des aiguilles prismatiques. La réaction n'est pas toujours très satisfaisante, elle exige une assez grande concentration du sel de lithium.

3° Un cristal de fluorure d'ammonium provoque la formation de petits cubes incolores de fluorure de lithium. La réaction ne se produit qu'après quelques minutes et les cristaux ne sont pas toujours très nets.

17. Cæsium — 1° La solution soumise à l'essai est évaporée à sec. Le résidu, calciné pour expulser les sels ammoniacaux, est repris par l'acide chlorhydrique étendu, puis additionné de chlorure d'étain, qui provoque la formation d'octaèdres incolores de chlorostannate de cæsium $SnCl^4 . 2CsCl$. Limite de la réaction : environ $0^{mg},002$.

2° Une solution saturée de silico-molybdate d'ammonium dans l'eau produit dans les solutions de cæsium un dépôt formé de très petits octaèdres jaunes de silico-molybdate de cæsium $2Cs^2O . SiO^2 . 12MoO^3, nH^2O$. Il ne se fait rien de semblable avec les sels de potassium, de sodium et de lithium.

Les chlorures d'ammonium et de rubidium fournissent des grains plus gros et le chlorure de thallium des grains plus petits que les cristaux de cæsium qui mesurent de 2 à 6 μ.

3° La solution aqueuse de chloroplatinate de potassium ou une solution acide de chlorure de platine au 1/300e donne avec les sels de cæsium de très petits octaèdres jaunes très nettement formés. Les sels de rubidium fournissent une réaction analogue, mais les cristaux de cæsium sont deux fois plus gros.

18. Rubidium. — Nous venons de signaler en parlant du cæsium l'action exercée sur les sels de rubidium par le silico-molybdate d'ammonium et par le chlorure de platine. Lorsque l'on veut caractériser le rubidium en présence du cæsium, on précipite tout d'abord celui-ci par un excès de chlorure stannique en solution fortement acidulée. Après cinq minutes d'attente, on sépare le liquide du précipité et on renouvelle l'addition du chlorure d'étain; si, au bout de cinq minutes, il ne s'est pas formé de nouveaux octaèdres incolores, on évapore à sec, on reprend par l'ammoniaque, on évapore et on calcine; on reprend par l'eau, on concentre le liquide clair et on y caractérise le rubidium par le silico-molybdate d'ammonium. On devra remarquer que des traces de cæsium échappent malheureusement à la précipitation par l'étain (H. Behrens).

19. Thallium. — 1° L'acide chlorhydrique ou un chlorure soluble provoquent la précipitation du chlorure de thallium TlCl. Si la solution est très diluée, on peut observer la formation de petits cristaux cubiques; si la solution est au contraire tant soit peu concentrée, on n'obtient que des cristallisations sous forme de rosettes ou de croix, blanches par réflexion, presque noires par transmission à cause de leur très forte réfringence. Le chlorure de thallium étant relativement soluble dans l'eau chaude, on obtiendra toujours, par refroidissement de ces solutions, des cubes isolés et nettement formés.

2° L'iodure de thallium donne des cristaux du système

cubique, plus petits que ceux fournis par le chlorure de thallium, de coloration jaune et presque opaques. Le précipité est soluble dans l'eau bouillante, il se dépose par refroidissement sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux de couleur écarlate; on observe également des lamelles rhombiques vert jaunâtre, constituées sans doute par une variété dimorphe de l'iodure thalleux, peut être par un iodure supérieur (L. Bourgeois).

3° Une réaction remarquablement sensible est celle fournie par le chlorure de platine; il se forme un chloroplatinate de thallium analogue au chloroplatinate de cæsium, mais en cristaux plus petits. Limite de la réaction : $0^{mg},000008$ de thallium.

20. Baryum. — 1° Si l'on ajoute à une solution chaude d'un sel de baryum neutre ou rendu *faiblement* acide du ferrocyanure de potassium, il se produit un ferrocyanure double de potassium et de baryum $FeCy^6K^2Ba.5H^2O$, qui cristallise en magnifiques rhomboèdres jaune pâle. On peut caractériser ainsi de simples traces de baryum. Malheureusement, les sels de calcium sont également précipités par le ferrocyanure, surtout en présence de sel ammoniac, en fournissant des tables quadratiques. Les dissolutions de strontium ne donnent pas de réaction.

2° Une solution d'émétique ajoutée à un sel de baryum en liqueur chaude, neutre ou rendue facilement acétique, y produit le dépôt d'un tartrate double de baryum et d'antimonyle $(C^4H^4O^6SbO)^2Ba.2H^2O$, qui cristallise par refroidissement en lamelles minces orthorhombiques ou tables hexagonales peu réfringentes, groupées surtout sur les bords de la goutte. Les sels de strontium sont précipités de la même façon. D'autre part, la présence de sels alcalins, de calcium ou de magnésium est nuisible, dans le cas où la trop faible proportion de baryum à caractériser nécessite une évaporation presque à sec.

3° L'acide oxalique précipite la baryte sous forme d'oxalate de baryum $C^2O^4Ba.H^2O$ en aiguilles fibreuses ou en cristaux nets dérivant d'un prisme clinorhombique; on obtient à chaud

des lamelles orthorhombiques incolores polarisant fortement la lumière. La formation d'oxalate de baryum exige un certain temps, elle nécessite souvent une évaporation prolongée ou l'addition d'acétate de sodium. En présence de chlorures de fer ou d'aluminium, la réaction est ralentie et il se forme des cristaux capillaires courbés, qui peuvent atteindre une grande longueur. Cette dernière réaction est très caractéristique.

4° Le bichromate de potassium fournit une réaction très sensible par production d'un précipité jaune, souvent amorphe, se présentant parfois en cristaux carrés ou rectangulaires, insolubles dans l'acide acétique. Les sels de strontium ne se précipitent qu'après addition d'ammoniaque ou d'un excès de bichromate avec élévation de température.

5° Nous signalerons en dernier lieu la transformation des sels de baryum en hydrofluosilicate, sulfate, carbonate, composés difficilement cristallisables et peu caractéristiques.

21. Strontium. — 1° L'émétique fournit avec le strontium une réaction semblable à celle du baryum; il se fait un tartrate double de strontium et d'antimonyle analogue au sel double de baryum (2°). Le réactif sera ajouté à la solution chaude du sel de strontium et l'on attendra quelques minutes.

2° L'oxalate de strontium $C^2O^4Sr.H^2O$ est précipité, en solution légèrement acide, par addition d'acide oxalique, en octaèdres quadratiques ou en prismes clinorhombiques. La première de ces formes s'observe surtout à froid et la seconde à chaud. Les chlorures de fer, d'aluminium et de chrome ralentissent la réaction. Nous étudierons à propos du calcium (2°) l'influence du chlorure d'étain.

3° Le chromate neutre de potassium produit un précipité jaune, instantané, de chromate de strontium CrO^4Sr. Le bichromate donne un précipité, par addition d'acétate de sodium en excès. L'acidité de la liqueur retarde la réaction, la chaleur l'accélère. Le chromate de strontium se présente sous la forme de globules jaune pâle plus ou moins volumineux, caractéristiques en l'absence du zinc.

4° Le sulfate de strontium se dépose sous forme de très petits cristallites dont la caractérisation est très difficile. Dissous dans l'acide sulfurique bouillant, il donne naissance par refroidissement à de petits prismes et à des lamelles orthorhombiques groupés en forme de croix ou de rosettes. Cette réaction est très caractéristique et la présence de faibles quantités de baryum ne la trouble aucunement. Dissous dans l'acide chlorhydrique, il donne par refroidissement des cristaux très nets facilement déterminables, très différents des cristaux de gypse fournis dans les mêmes conditions par le sulfate de calcium. Le sulfate de baryum ne serait que très faiblement dissous par l'acide chlorhydrique.

5° Le bicarbonate de sodium produit des globulites fibreux, rayonnés, polarisant fortement la lumière, d'autant mieux formés qu'ils ont été obtenus en solution plus chaude et plus étendue.

22. Calcium. — 1° Une excellente réaction des sels de calcium est leur cristallisation à l'état de gypse $SO^4Ca.2H^2O$, qui se dépose en lamelles clinorhombiques, aciculaires et groupées en étoiles, lorsque l'on part de solutions fortement acides. Les cristaux qui se déposent dans les solutions neutres ou acidulées par l'acide acétique, sont souvent maclés d'une façon particulière : ce sont des lamelles clinorhombiques aplaties qui, réunies deux par deux, présentent l'aspect de fer de lance, d'X ou de queues d'hirondelles. Ces cristaux se forment surtout sur les bords de la goutte, par évaporation spontanée des solutions étendues.

Les acides chlorhydrique et sulfurique ont une influence néfaste, que l'on pourra combattre par ébullition avec l'acétate de sodium ou d'ammonium. On évitera la présence de trop grandes quantités de sels alcalins, des chlorures d'aluminium, de fer et de chrome, qui tendent à produire des granulites ou des cristaux mal définis.

La dissolution du gypse dans l'acide sulfurique concentré et chaud abandonne par le refroidissement de très petites lamelles

rectangulaires ou octogonales, réunies en houppes et en gerbes, constituées par l'anhydrite SO^4Ca.

2° L'insolubilité presque absolue de l'oxalate de calcium $C^2O^4Ca.3H^2O$ oppose une grande difficulté à la cristallisation de ce sel, que l'on obtient surtout à l'état amorphe. Cependant, en opérant sur des solutions étendues, faiblement acidulées par l'acide azotique et chaudes, on peut obtenir des octaèdres quadratiques ou des prismes clinorhombiques très petits, mais très biréfringents. L'acide borique et les chlorures de fer, d'aluminium et de chrome ont une légère influence sur la précipitation.

Lorsque la baryte, la strontiane et la chaux se trouvent en présence dans une même solution, voici le procédé conseillé par H. Behrens pour en effectuer la recherche. La solution chlorhydrique des trois métaux est additionnée de bichlorure d'étain, puis d'acide oxalique ; le strontium se précipite alors le premier en pyramides tétragonales ; la neutralisation graduelle de l'acide libre provoque ensuite la précipitation du baryum sous forme d'étoiles à six rayons ; enfin le calcium se dépose en dernier lieu, revêtant l'aspect de tables quadratiques et granulites très petits. Les sels de magnésium n'ont aucune influence sur ces réactions, mais on évitera un excès de sels alcalins.

3° Le bicarbonate de sodium fournit dans les solutions très diluées des rhomboèdres incolores de carbonate de calcium. La réaction est lente et ne donne généralement naissance qu'à des cristaux très petits. Pour peu que la solution calcique se trouve concentrée, on n'obtient que des masses pulvérulentes sans trace de cristallisation. La caractérisation de la chaux à l'état de carbonate ne peut se faire en présence de la baryte, de la strontiane et de la magnésie.

23. Magnésium. — 1° Le magnésium se reconnaît par la transformation du sel en phosphate ammoniaco-magnésien, précédemment décrit (*Azote* 3°). Behrens conseille d'ajouter à la goutte soumise à l'essai une quantité suffisante de chlorure d'ammonium, puis d'ammoniaque, et d'effectuer la précipitation

à l'aide d'un grain de sel de phosphore. Streng propose l'application de la chaleur pour faciliter la formation de gros cristaux; cela n'est pas absolument nécessaire, surtout si l'on emploie comme réactif du phosphate de sodium en solution.

On devra se rappeler que les sels de fer, de manganèse, de nickel et de cobalt se comportent comme ceux de magnésium; mais le fer et le manganèse se trouvent précipités à l'état d'oxydes par addition d'ammoniaque.

2° Une solution aqueuse de pyro-antimoniate de potassium précipite du pyro-antimoniate de magnésium en très nombreux petits cristaux $Sb^2O^7MgH^2.9H^2O$, se présentant sous l'aspect de tables hexagonales brillantes, parfois de globulites ou de fleurettes à quatre ou cinq pétales.

24. Manganèse. — 1° On sait que le phosphate de sodium est capable de se combiner aux sels de manganèse, pour donner naissance à du phosphate ammoniaco-manganeux $PO^4MnAzH^4.6H^2O$, insoluble dans les liqueurs ammoniacales et ayant l'aspect du sel magnésien correspondant. Pour obtenir la réaction, il est nécessaire de ne rendre ammoniacale la solution manganésée qu'après l'introduction du sel de phosphore; sans cela, il se produirait un précipité amorphe d'oxyde de manganèse plus ou moins coloré en brun; le sel ammoniac retarde cette précipitation. Les cristaux de phosphate ammoniaco-manganeux, lavés, puis repris par la potasse et l'eau oxygénée, se colorent en brun, ce que ne font pas ceux du sel double magnésien.

2° La solution faiblement acide des sels de manganèse, traitée par l'acide oxalique, fournit des cristaux prismatiques allongés d'oxalate de manganèse $C^2O^4Mn.3H^2O$, réunis en groupes étoilés; cette réaction est assez peu caractéristique, l'acide oxalique seul cristallisant d'une façon identique. D'autre part, la présence d'une grande quantité de zinc, de nickel et de cobalt entrave la formation des agrégats étoilés; les acides forts et les sels alcalins en excès exercent également une influence nuisible.

25. Cobalt. — 1° Le cobalt, comme le magnésium et le manganèse, est susceptible de former un phosphate double $PO^4CoAzH^4.6H^2O$, insoluble dans l'ammoniaque, cristallisé en prismes orthorhombiques plus ou moins modifiés. La soude et l'eau oxygénée colorent les cristaux en brun.

2° L'azotite de potassium, puis l'acide acétique, ajoutés à la solution ammoniacale d'un sel de cobalt, produisent un précipité jaune amorphe d'azotite cobaltico-potassique $6AzO^2K.(AzO^2)^6Co^2.3H^2O$, qui, dans une liqueur étendue et chaude, se dépose quelquefois en petits cubes et octaèdres, d'une teinte jaune très foncée.

Cette réaction permet la séparation du cobalt d'avec le nickel.

3° Une solution de sulfocyanure de mercure, dans un petit excès du sulfocyanure d'ammonium, fait déposer d'une solution de cobalt des rhombes bleus magnifiques $(CyS^2)Co.(CyS^2)Hg$, réunis en groupes, solubles dans l'eau chaude et les acides forts, décolorés par l'ammoniaque et de nouveau colorés par l'acide acétique.

Le nickel ne fournit rien de semblable; le cuivre donne des cristaux verdâtres, n'apparaissant qu'après les cristaux bleus de cobalt; le zinc, des rhombes incolores, qui, en présence du cobalt, se transforment en cristaux mixtes d'un bleu pâle (Th. Behrens).

26. Nickel. — 1° Le phosphate double d'ammonium et de nickel $PO^4NiAzH^4.6H^2O$, produit en solution ammoniacale à l'aide du sel de phosphore, se dépose en cristaux moins volumineux que ceux du sel de cobalt correspondant et ne brunit pas sous l'action de la soude caustique et de l'eau oxygénée.

2° L'azotite de potassium seul n'a aucune influence sur les solutions de nickel; mais, en présence d'acide acétique et d'un fragment d'acétate de plomb, il se forme un azotite triple de potassium, de nickel et de plomb $2AzO^2K.(AzO^2)^2Ni.(AzO^2)^2Pb$, présentant l'aspect d'une poudre jaune. On devra s'assurer de

l'absence de la baryte, de la strontiane et de la chaux, qui peuvent, bien que plus tardivement, donner lieu à une réaction analogue (Th. Behrens).

3° La séparation du cobalt et du nickel, fondée sur les propriétés des oxalates de ces métaux, est très minutieuse et demande, pour devenir caractéristique, une certaine habitude des réactions microchimiques. L'oxalate de cobalt se dépose en premier lieu sous forme d'aiguilles fines et d'étoiles; l'oxalate de nickel se précipite ensuite en poudre impalpable, troublant la transparence de la goutte soumise à l'essai. Si l'on opère en solution ammoniacale, la réaction inverse se produit; la précipitation du cobalt peut alors demander plusieurs heures, surtout en présence de beaucoup de sel ammoniac.

27. Zinc. — 1° L'acide oxalique provoque dans les solutions de zinc, même fortement acides, la précipitation d'oxalate de zinc hydraté $C^2O^4Zn.2H^2O$, sous forme de prismes courts à angles souvent arrondis. Les cristaux ainsi obtenus se dissolvent dans l'ammoniaque, qui les abondonne par évaporation en magnifiques rosettes. Les sels de magnésium et de cadmium entravent cette réaction.

2° Le bicarbonate de sodium produit de petits tétraèdres incolores de carbonate double $3CO^3Na^2.8CO^3Zn.8H^2O$, réfractant fortement la lumière et adhérant au verre. En solution acide, le bicarbonate de sodium précipite tout d'abord le cadmium sous forme de granulites, tandis que le zinc se dépose après quelques minutes, revêtant l'aspect de légers flocons qu'un excès de carbonate alcalin transforme lentement en tétraèdres (Th. Behrens).

3° Le ferricyanure de potassium fournit un précipité amorphe jaune sale de ferricyanure de zinc, qui, dans les solutions très diluées, se présente parfois sous la forme de très petites lamelles carrées jaunes. Le cadmium donne la même réaction.

4° Quelques auteurs emploient encore, pour caractériser les sels de zinc, le sulfocyanure de mercure et d'ammonium, le

phosphate de sodium, le chromate de potassium; mais les réactions provoquées par ces divers composés sont ou difficiles à produire ou peu caractéristiques.

28. Cadmium. — 1° Les cristaux d'oxalate de cadmium $C^2O^4Cd.3H^2O$, produits par addition d'acide oxalique, se présentent sous la forme de rhombes ou de parallélipipèdes appartenant au système monoclinique. Les acides, les sels de fer, d'aluminium, de chrome gênent la réaction; l'ammoniaque dissout le précipité, puis fournit par évaporation des baguettes et des tables; enfin, la présence d'une notable quantité de zinc masque la forme des cristaux du sel de cadmium et ne laisse apercevoir que celle de l'oxalate de zinc.

2° Nous avons vu (page 176, 2°) que le bicarbonate de sodium précipite du carbonate de cadmium en granulites très petits, réfractant fortement la lumière. Dans les solutions ammoniacales, on devra s'assurer par le sel de phosphore de l'absence du magnésium, du nickel, du cobalt, etc.

3° Le ferricyanure de potassium agit sur les sels de cadmium comme sur ceux de zinc, sans qu'il soit possible de distinguer l'un de l'autre les ferricyanures précipités.

29. Fer. — 1° La meilleure réaction microchimique fournie par le fer est la production du précipité bleu amorphe caractéristique que les sels de peroxyde donnent en présence du ferrocyanure de potassium. Se défier d'un grand excès d'acides forts, qui provoqueraient la même réaction, même en l'absence des sels ferriques.

2° Nous signalerons pour mémoire le dépôt de cristaux octaédriques incolores de fluoferrite d'ammonium $Fe^2Fl^6.6AzH^4Fl$, sous l'action du fluorure d'ammonium, réaction commune à l'aluminium et au fer.

30. Aluminium. — 1° L'alun de cæsium $SO^4Cs^2.(SO^4)^3Al^2.24H^2O$, cristallisant en octaèdres et cubo-octaèdres bien développés, permet de reconnaître facilement les sels d'alumi-

nium; on l'obtient par addition de chlorure de cæsium dans une solution sulfurique d'aluminium assez étendue.

Quelques auteurs ont proposé l'emploi de chlorure de potassium ou de rubidium à la place du chlorure de cæsium; mais ce dernier nous semble préférable. Le fer et le chrome n'ont aucune influence sur la réaction.

2° La formation de cristaux octaédriques de fluo-aluminate $Al^2Fl^6.6AzH^4Fl$, sous l'action du fluorure d'ammonium, ne nous paraît guère fournir une réaction recommandable. Elle nécessite, en effet, l'emploi d'un grand excès de réactif, agissant en solution faiblement acide et privée de fer et de sodium; en outre, les cristaux ne sont pas toujours bien nets.

31. Glucinium. — Le composé convenant le mieux à la caractérisation du glucinium est l'oxalate double de potassium et de glucinium $C^2O^4Gl.C^2O^4K^2$, dont l'aspect rappelle celui des cristaux de gypse. On devra faire usage d'une quantité convenable d'oxalate de potassium; une trop faible proportion de réactif produirait, dans les solutions concentrées seulement, des formes dendritiques, dues à la précipitation d'un oxalate faiblement soluble; un excès de précipitant donnerait un fouillis de masses cristallines rhombiques et lenticulaires.

32. Zirconium.—1° L'oxalate de zirconium $2C^2O^4K^2.(C^2O^4)^2Zr.4H^2O$, formé sous l'action du bioxalate de potassium, ressemble à l'oxalate de strontium; il est un peu plus soluble dans l'acide chlorhydrique. L'oxalate neutre de potassium provoque le dépôt de petites baguettes cristallines. L'acide oxalique ne précipite que les solutions concentrées (Behrens).

2° Michel Lévy et Bourgeois conseillent de calciner la matière d'essai avec un excès de carbonate de sodium et de reprendre la masse par l'eau acidulée. Le zirconium se présente alors sous forme de nombreuses lamelles hexagonales, incolores ou jaunâtres, d'oxyde ZrO^2.

Ces tablettes sont malheureusement fort petites et perdues dans une masse grumeleuse de zirconate de sodium.

3° Les solutions fluorhydriques de zirconium donnent avec le chlorure de rubidium des octaèdres incolores formés par du fluozirconate de rubidium $ZrFl^4.3RbFl$. En solution concentrée, on obtient des prismes rectangulaires. Le fluozirconate de cæsium, obtenu par le chlorure de cæsium, se dépose en cristaux analogues, mais plus petits.

33. Titane. — La recherche du titane, surtout en présence de métaux étrangers, nous paraît s'effectuer assez difficilement par les différents procédés microchimiques proposés jusqu'à ce jour. H. Behrens conseille la formation des fluotitanates de potassium, de rubidium et de cæsium, qui se présentent sous l'aspect de cristaux rectangulaires, rhombiques, octogonaux, hexagonaux, mais dont la forme est souvent peu nette et peu caractéristique.

Le procédé de détermination qualitative le plus sensible nous semble encore être celui que Schöner a indiqué en 1870 (*Zeitsch. f. anal. Chem.*, t. IX, p. 44). La masse attaquée par le bisulfate est humectée d'eau oxygénée, qui provoque la formation d'acide pertitanique, dont les plus faibles traces se traduisent par une coloration jaune orangé excessivement nette.

34. Cérium. Lanthane. Didyme. Thorium. — 1° Nous ne pouvons guère que mentionner les oxalates de ces divers oxydes rares; celui de cérium, d'abord floconneux, cristallise spontanément en fines aiguilles très biréfringentes; celui de lanthane en aiguilles et rhombes allongés; celui de didyme fournit souvent de petites tablettes rhomboïdales maclées et formant des croix; celui de thorium donne naissance à de très petites baguettes, exceptionnellement à des lamelles carrées.

2° Le sulfate de thallium précipite les sels de cérium, lanthane et didyme en petits cristaux du système hexagonal, le plus souvent groupés en étoiles; ceux de thorium en pyramides rhombiques incolores. La thorine pourra se caracté-

riser en présence des autres oxydes, en traitant la solution par un excès de carbonate d'ammonium, puis d'ammoniaque, et en laissant tomber dans la liqueur claire un fragment de sulfate de thallium, qui provoquera la réaction ci-dessus indiquée.

35. Yttrium. Erbium. — Les oxalates fournis par les oxydes de ces deux métaux donnent des cristaux trop petits pour être facilement déterminés. Si, à une solution d'yttrium-erbium dans le carbonate d'ammonium, on ajoute un peu d'oxalade d'ammonium, le précipité cristallin très fin qui se forme tout d'abord pourra être converti, d'après H. Behrens, en cristaux plus volumineux par une action prolongée de la chaleur ; on prendra soin de remplacer l'eau et le carbonate d'ammonium expulsés.

36. Niobium. — Il n'y a guère que le niobate de sodium $NbO^3Na.3H^2O$ que l'on puisse employer pour caractériser le niobium. Il se présente sous l'aspect de prismes allongés incolores d'apparence clinorhombique, assez souvent formés séparément, mais parfois groupés en étoiles et difficiles alors à distinguer du tantalate de sodium. La réaction peut être produite, soit en attaquant la substance soumise à l'essai par un excès de carbonate de sodium et reprenant la masse fondue à l'aide d'une faible quantité d'eau froide qui laisse insolubles les cristaux de niobate, soit en précipitant par la soude caustique la solution alcaline ou fluorée d'acide niobique.

37. Tantale. — 1° On obtient par un procédé identique le tantalate de sodium, $4Na^2O.3Ta^2O^5.25H^2O$, en lamelles hexagonales avec troncatures dues aux faces de la pyramide : malheureusement, le sel revêt parfois l'apparence d'aiguilles allongées impossibles à distinguer du sel de niobium correspondant.

2° La caractérisation du tantale s'effectue avec plus de cer-

titude en suivant la marche indiquée par H. Behrens. On commence par séparer un mélange d'acides tantalique et niobique par fusion de la substance à examiner avec du bisulfate de potassium et épuisement de la masse à l'eau chaude ; on fait alors rentrer le résidu en solution à l'aide d'eau et de fluorure d'ammonium et par addition finale d'acide chlorhydrique ; enfin l'on ajoute du chlorure de potassium, qui provoque un dépôt lent de fluotantalate $TaFl^5.2KFl$, en cristaux prismatiques très allongés. La précipitation n'est satisfaisante qu'après dix minutes au moins.

38. Chrome. — Les sels devront être tout d'abord transformés en chromates par fusion avec la soude et le salpêtre ou par addition d'eau oxygénée à la solution alcaline.

La solution aqueuse de la masse rendue faiblement azotique sera traitée par l'azotate de plomb ou, ce qui est préférable, par l'azotate d'argent, qui donne de superbes cristaux de bichromate d'argent, $Cr^2O^7Ag^2$, d'un rouge de sang, en tables rectangulaires ou rhombiques volumineuses, tronquées sur les bords. Lorsqu'on aura affaire à des solutions très diluées, on ajoutera un peu d'acide sulfurique avant l'azotate d'argent. Il se forme dans ces conditions de gros cristaux orthorhombiques, des lamelles rhombiques, des octaèdres ou des prismes de sulfate d'argent, colorés en orangé ou rouge feu par le chromate isomorphe. Le chromate de plomb cristallise plus difficilement, il constitue généralement une poudre amorphe jaune, que l'on peut cependant obtenir sous forme de prismes jaune orangé par refroidissement lent de sa solution azotique bouillante (Bourgeois).

39. Uranium. — 1° Les solutions neutres ou faiblement acides des sels d'uranium sont précipitées par l'acétate de sodium sous forme de tétraèdres réguliers jaune verdâtre, présentant quelquefois les faces du tétraèdre inverse ; le sel ainsi formé est un acétate double d'uranyle et de sodium, que nous avons déjà utilisé pour la caractérisation du sodium (1°).

Comme les autres éléments seraient susceptibles de masquer la réaction, il convient de les éliminer tout d'abord en traitant la solution par le carbonate de sodium en excès, qui dissout l'urane et précipite les substances étrangères, que l'on sépare ensuite par filtration. Il ne reste plus alors qu'à additionner la solution alcaline d'un léger excès d'acide acétique.

2° Le sulfate de thallium précipite les solutions d'urane dans le carbonate d'ammonium sous forme de rhombes jaune pâle, polarisant fortement la lumière.

40. Molybdène.— 1° Le molybdène, à l'état d'acide molybdique dissous dans la potasse ou l'ammoniaque, fournira, sous l'action d'une très faible quantité de phosphate de sodium en présence d'un léger excès d'acide azotique, un précipité jaune de phosphomolybdate, $P^2O^5.24MoO^3.3R^2O.3H^2O$, très dense, le plus souvent formé de globulites, mais présentant parfois l'aspect de cubes, octaèdres ou dodécaèdres rhomboïdaux à angles arrondis. Pour rechercher le molybdène dans un petit fragment de matière solide, on le fondra avec un excès de nître et de carbonate de potassium; la masse reprise par l'eau donnera un solution que l'on pourra traiter, comme ci-dessus, par l'acide azotique et le phosphate de sodium. Ce dernier réactif sera toujours employé avec beaucoup de circonspection; ajouté en trop grande quantité, il nuirait à la réaction, à cause de son action dissolvante sur le sel phosphomolybdique.

2° Une solution étendue d'acide molybdique, contenant un léger excès de soude caustique, laisse déposer sous l'action d'un petit fragment de sulfate de thallium des tablettes hexagonales très minces de molybdate thalleux, MoO^4Tl^2, se présentant aussi parfois sous l'aspect de baguettes réunies en étoiles à six branches. Ces différents cristaux donnent en lumière réfléchie de vives couleurs d'interférence, allant du bleu grisâtre du premier ordre jusqu'au vert du second ordre.

41. Tungstène. — 1° La solution ammoniacale d'acide tungstique, obtenue en épuisant par l'ammoniaque concentrée

la masse provenant du traitement de la substance à examiner par l'eau régale, suivi d'une évaporation à sec, fournit par évaporation spontanée de minces lamelles rhombiques avec angles de 16 degrés, constituées par du paratungstate d'ammonium, $7TuO^3.3(AzH^4)^2O.6H^2O$.

2° Les dissolutions de tungstate de potassium ou de sodium donnent en présence de phosphate de sodium, apres addition d'un excès d'acide azotique, des cristaux incolores de phosphotungstate $PO^4R^3.12TuO^3.nH^2O$, dont la forme rappelle celle des phosphomolybdates correspondants.

42. Vanadium. — 1° Pour déceler le vanadium dans une substance solide, on la fond au rouge avec un excès de nitre, on reprend la masse par l'eau et l'on ajoute à la solution du chlorure d'ammonium en cristaux. Le métavanadate d'ammonium, VO^3AzH^4, insoluble dans une solution saturée de sel ammoniac, se précipite alors en petits cristaux lenticulaires incolores, polarisant fortement la lumière. Si l'on dissout dans l'eau chaude, il se dépose par refroidissement un nouveau sel de couleur jaune en prismes maclés, appartenant au système clinorhombique.

2° Les solutions de vanadates acidulées par l'acide acétique donnent, en présence de l'azotate d'argent, un précipité jaune, qui, chauffé avec de l'acide acétique dilué, se convertit en petites baguettes orangées, constituées par du pyrovanadate d'argent $V^2O^7Ag^4$.

43. Antimoine. — 1° La solution chlorhydrique de ce métal, étant additionnée à chaud de tartrate de baryum, fournit par refroidissement des lamelles minces orthorhombiques souvent imbriquées, constituées par un stibiotartrate de baryum ou émétique barytique $(C^4H^4O^6,SbO)^2Ba.2H^2O$. Si, comme le recommande Streng, l'antimoine a été préalablement séparé à l'état de sulfure, la réaction devient caractéristique.

2° Le pyro-antimoniate de sodium $Sb^2O^7Na^2H^2.6H^2O$ peut également servir à caractériser l'antimoine, que l'on fait tout

d'abord passer à l'état d'acide antimonique par fusion avec un excès de nitre. On lave la masse à l'eau froide, puis on la dissout dans l'eau chaude ; cette dernière solution est additionnée d'un cristal de chlorure de sodium, qui provoque la formation de cristaux lenticulaires, souvent groupés par trois, ou de petits prismes allongés ressemblant beaucoup aux cristaux de niobate de sodium.

3° Le chlorure de cæsium produit, dans les solutions chlorhydriques diluées, des tables hexagonales minces, polarisant fortement la lumière, $SbCl^3 . 2CsCl . 2{,}5H^2O$; malheureusement, le même réactif précipite le bismuth d'une manière analogue, tandis que l'étain se dépose sous forme d'octaèdres incolores. L'emploi simultané d'iodure de potassium double la sensibilité de la réaction et communique aux cristaux d'antimoine une belle couleur orangée, tout en retardant la réaction, ce qui permet jusqu'à un certain point la différenciation d'avec les cristaux de bismuth.

44. Étain. — 1° Le chlorure stannique en solution chlorhydrique est précipité par le chlorure de cæsium sous forme d'octaèdres, de cubes où de cubo-octaèdres incolores constitués par du chlorostannate de cæsium ; on devra se rappeler que l'aluminium en solution sulfurique fournit une réaction identique en apparence. L'iodure de potassium colore en jaune les cristaux de chlorostannate.

2° Le chlorure stanneux donne sous l'influence du chlorure d'or un précipité rouge floconneux de pourpre de Cassius facile à distinguer au microscope.

45. Bismuth. — 1° Le chlorure de cæsium et celui de rubidium produisent dans la solution chlorhydrique des sels de bismuth des tables hexagonales, $BiCl^3 . 2RbCl . 2{,}5H^2O$, analogues à celles que nous avons signalées plus haut à propos de l'antimoine (3°). L'introduction d'iodure de potassium retarde la réaction, diminue la taille des cristaux et leur commuique une coloration plus ou moins rouge, $BiI^3, 2CsI . 2{,}5H^2O$.

2° Le bioxalate de potassium ou l'acide oxalique précipite un oxalate de bismuth blanc, lourd et amorphe. En chauffant la liqueur acide on peut provoquer la cristallisation du sel insoluble, sous forme de pyramides quadratiques très réfringentes.

46. Cuivre. — 1° La meilleure réaction pour la recherche des sels de cuivre est celle fournie par le ferrocyanure de potassium agissant sur une solution ammoniacale; mais elle demande certaines précautions. La solution de cuivre doit être très diluée, contenir un grand excès d'ammoniaque, recevoir une petite quantité de ferrocyanure et abandonner très lentement son ammoniaque à froid. Il se dépose, dans ces conditions seulement, des cristaux jaune pâle de ferrocyanure de cuivre ammoniacal $FeCy^6Cu^2.4AzH^3.H^2O$ en lamelles d'aspect quadratique ou rhombique, qui présentent parfois des formes dendritiques ou des aiguilles semblables à de petits pinceaux constitués par du ferrocyanure de cuivre ammoniacal. Les cristaux passent ensuite au rouge brun, lentement sous l'influence de l'air, rapidement par l'action de l'acide acétique, en se transformant en ferrocyanure de cuivre.

2° La dissolution de sulfocyanure de mercure dans un léger excès de sulfocyanure d'ammonium, précipite les sels de cuivre comme ceux de cobalt $(CyS)^2Cu.(CyS)^2Hg.H^2O$; mais les cristaux obtenus sont vert brunâtre au lieu d'être bleus (voir page 175, 3°). Lorsque le cobalt et le cuivre sont dans la même solution, le cobalt se trouve séparé seul en premier lieu, le sel de cuivre se dépose ensuite avec la coloration qui lui est propre (Behrens). Enfin, en présence d'un faible quantité de zinc, il ne se dépose que des globules ou nodules informes; lorsque le sel de zinc domine, on obtient un sel double cristallisé en prismes rectangulaires allongés ou en petits cristaux fourchus ou dendritiques, présentant une nuance chocolat particulière.

3° Si, dans une solution concentrée d'azotite de potassium, on place le sel à examiner, que l'on sursature ensuite le mélange par l'acide acétique, puis que l'on ajoute en dernier lieu un

petit fragment d'acétate de plomb, il se produit un trouble, qui, en une ou deux minutes, se transforme en cubes peu volumineux et très réfringents constitués par un azotite triple de cuivre, de plomb et de potassium, $2\,AzO^2K.(AzO^2)^2Pb.(AzO^2)^2Cu$. Le baryum et le strontium peuvent remplacer le plomb dans ces conditions, mais leurs composés cristallisent difficilement. L'addition d'un sel de thallium accroît la sensibilité de la réaction en provoquant la formation d'un azotate triple de cuivre, de plomb et de thallium.

47. Mercure. — 1° Les protosels de mercure fournissent des précipités presque toujours amorphes; tel est le cas de ceux qu'y produisent l'acide chlorhydrique et le bichromate de potassium. Le chlorure de mercure blanc noircit sous l'influence de l'ammoniaque, le chromate rouge revêt parfois, dans les solutions fortement azotiques, la forme de petites croix.

2° Les persels de mercure sont précipités par l'iodure de potassium, en donnant un dépôt écarlate, formé de tables carrées et d'octaèdres quadratiques $Hg\,I^2$. L'iodure de mercure se dissout dans un excès d'iodure de potassium; mais, si le réactif dissolvant n'a pas été employé en excès trop considérable, on peut provoquer une nouvelle cristallisation du composé mercurique par addition du sulfate de cuivre.

3° L'addition de sulfocyanure de mercure et d'azotate de cobalt donne, par une réaction inverse de celle employée pour la caractérisation du cobalt (page 175), de magnifiques cristaux bleus rhombiques de sulfocyanure cobaltoso-mercuriques.

En présence du zinc ou du cadmium, les cristaux ont une couleur bleu pâle. Il est nécessaire que la liqueur ne contienne ni plomb ni bismuth.

48. Plomb. — 1° Le chlorure de plomb $Pb\,Cl^2$ se dépose toujours à l'état cristallin, lorsque l'on fait réagir un chlorure soluble, ou mieux l'acide chlorhydrique sur un sel de ce métal. Ce sont des aiguilles, de grandes baguettes et des lamelles

rhombiques plates, souvent groupées en forme d'X. Elles se dissolvent facilement, si l'on élève la température, et forment des cristaux très nets et très jolis par refroidissement lent.

2° L'iodure de potassium provoque le dépôt d'une poudre jaune cristalline d'iodure de plomb PbI^2. Ce dernier sel cristallise de sa solution dans l'eau bouillante, légèrement acétique, en petites lamelles hexagonales jaune citron.

3° Le sulfate de plomb se précipite toujours à l'état de poudre blanche amorphe, que l'on peut faire cristalliser en la reprenant par l'acide sulfurique (Behrens), l'acide chlorhydrique (Bourgeois) ou l'acide azotique (H. Behrens) ; il se forme, dans ces différents cas, des cristaux rhombiques analogues à ceux de l'anglésite naturelle, des prismes raccourcis, des rhombes aigus, dont les extrémités sont souvent coupées en produisant des tablettes hexagonales.

4° Le bicarbonate de sodium, le carbonate d'ammonium, produisent la précipitation du plomb à l'état de carbonate, dont l'apparence rappelle celle des carbonates alcalino-terreux. Ce sont des baguettes ramifiées, des aiguilles orthorhombiques.

5° L'oxalate et le chromate de plomb nous semblent convenir peu aux déterminations microchimiques ; on peut cependant obtenir ce dernier en cristaux caractéristiques en reprenant, à l'aide de l'acide azotique étendu et bouillant, le précipité jaune amorphe fourni tout d'abord par le bichromate de potassium. Le chromate de plomb se dépose par refroidissement lent en prismes jaune orangé offrant les faces m e^1 g^1 de la crocoïse naturelle (Bourgeois).

49. Argent. — 1° Le chlorure d'argent Ag Cl se précipite toujours amorphe ; mais il se dissout dans l'acide chlorhydrique chaud et mieux dans l'ammoniaque, d'où il se dépose en très petits cristaux cubiques ou octaédriques très réfringents ; on peut également observer, mais plus rarement, les formes du dodécaèdre rhomboïdal. La présence du zinc ou de l'antimoine provoque, dans ces conditions, la formation de tablettes hexago-

nales plus grandes; le chlorure de platine donne des rosettes cruciformes de chloroplatinate d'argent ammoniacal; enfin le chlorure mercurique et le molybdate d'ammonium entravent la réaction, que le chlorure stannique empêche totalement.

2° Une très belle réaction microchimique est celle que fournit le bichromate d'argent $Cr^2O^7Ag^2$ obtenu en solution azotique. Il se sépare en cristaux magnifiques rouge foncé, se présentant en tables rectangulaires tronquées sur les bords et en prismes très volumineux.

3° Ces deux réactions très caractéristiques nous dispensent de décrire le phosphate et l'arséniate d'argent, moins convenables pour la recherche de ce métal.

50. Or. — 1° Si, plaçant bord à bord sur la lamelle porte-objet une solution d'or et une de protochlorure d'étain, on unit les deux gouttes à l'aide d'une petite baguette de verre, il se produit, au point de contact, une bande rouge très nette due à la formation de pourpre de Cassius.

2° Les solutions d'or un peu concentrées fournissent, en présence d'un fragment de sulfate de thallium, de très longues aiguilles jaunes, constituées par du chlorure auro-thalleux $AuCl^3.TlCl$ qui se groupent exclusivement autour du réactif (H. Behrens).

51. Platine. — 1° Les chlorures alcalins de potassium, de rubidium et de cæsium provoquent dans les sels *platiniques* la formation de sels doubles, cristallisés en octaèdres plus ou moins modifiés, de couleur jaune. En présence d'une quantité un peu notable de sels sodiques, on préférera l'emploi des chlorures de rubidium ou de cæsium, dont la sensibilité est plus grande, mais qui fournissent malheureusement des cristaux beaucoup plus petits que celui de potassium. On remarquera que le palladium et l'iridium sont susceptibles de donner naissance à des réactions analogues; mais les sels de palladium sont brun foncé et ceux d'iridium rouge brun ou rouge vermillon.

2° Le chlorure *platineux* additionné d'un peu de sulfate de cuivre, de beaucoup de chlorure d'ammonium et enfin d'ammoniaque en excès, laisse déposer de longues aiguilles d'un violet intense constituées par du chloraplatinite de cuivre ammoniacal $PtCl^2.CuCl^2.4AzH^3$. Le chlorure rhodique se comporte comme le chlorure platineux et le palladium peut remplacer le cuivre.

52. Palladium. — 1° L'iodure de potassium donne un précipité amorphe brun noir d'iodure palladeux PdI^2; un excès de réactif dissout le précipité et fournit une liqueur brun rouge. L'iodure palladeux est également soluble dans l'ammoniaque, qui abandonne par évaporation spontanée de petits cristallites jaunes polarisant vivement, souvent groupés en rosettes rectangulaires et constitués par de l'iodure de palladammonium $PdI^2.2AzH^3$.

2° Une réaction très sensible des sels de palladium est celle fournie par le sulfate de thallium en présence de sulfocyanure d'ammonium. Les liqueurs même très diluées conviennent à cette réaction. L'addition de sulfocyanure d'ammonium produit tout d'abord, en solution très diluée, une coloration brun rouge. Le sulfate de thallium y provoque ensuite la formation d'un précipité brun jaunâtre, amorphe ou cristallin suivant l'acidité de la liqueur. Ce précipité se dissout facilement par la chaleur et se dépose ensuite, par refroidissement, en rosettes, prismes ou croix rectangulaires très brillantes en lumière polarisée. Les solutions très diluées donnent des prismes rectangulaires et des croix; le platine fournit de gros rhombes dans les mêmes circonstances.

53. Iridium. — Les chlorures de rubidium et de cæsium transforment le chlorure d'iridium en chloroiridiate alcalin $IrCl^4,2RCl$, qui revêt l'aspect de très petits octaèdres nettement formés, de couleur rouge brun. Ainsi que nous l'avons dit plus haut, la réaction est commune au platine et au palladium, sauf la différence de teinte des cristaux.

54. Rhodium. — Les solutions de rhodium très étendues fournissent, en présence de l'azotite de potassium, un azotite double cristallisé en très petits cubes jaunes, adhérents à la lamelle porte-objet (H. Behrens).

55. Ruthénium. — La caractérisation du ruthénium par les méthodes microchimiques laisse beaucoup à désirer; il ne semble pas qu'aucune réaction à cristaux ait été indiquée jusqu'à ce jour ; nous nous bornerons à signaler le précipité granulaire rouge brun, que produit le chlorure de cæsium dans les solutions régales de ruthénium, et la coloration rouge violet, que communique le sulfocyanure d'ammonium aux dissolutions concentrées acides des sels de ruthénium.

56. Osmium. — Le chlorure de cæsium produit dans les solutions chlorhydriques d'acide osmique des octaèdres jaune verdâtre, dont la forme ressemble à celle des cristaux jaunes de chloroplatinate (H. Behrens).

Méthode de Boricky pour les silicates.

Cette méthode, caractérisée par l'emploi d'un seul réactif, l'acide hydrofluosilicique pur, pourra être avantageusement appliquée à l'analyse qualitative des feldspaths et silicates analogues. Nous la résumerons brièvement.

On fait partiellement pénétrer, en chauffant, un petit fragment de la roche à essayer dans une couche de baume de Canada étendue sur une lamelle porte-objet. On attaque ensuite lentement à froid, à l'aide d'une goutte d'acide hydrofluosilicique, dont on fait continuer l'action pendant vingt-quatre heures dans une atmosphère humide ; on laisse encore pendant le même laps de temps dans un espace privé de vapeur d'eau, et l'on examine au microscope la forme cristalline des fluosilicates formés, dont la description a été faite par l'auteur du procédé (1).

(1) *Arckiv. d. naturwissensch Landesdurchforschung v. Bohmen.*, t. III, 1e partie, p. 15.

Les fluosilicates de la série magnésienne (magnésium, zinc, manganèse, fer, nickel, cobalt, cuivre) cristallisent en prismes hexagonaux avec pointement rhomboédrique ; ils se distinguent entre eux par leur couleur et l'action de divers réactifs, en particulier du sulfure d'ammonium. Le fluosilicate de potassium très peu soluble se présente sous l'aspect de cubes ou d'octaèdres réguliers monoréfringents. Le fluosilicate de sodium plus soluble donne des prismes hexagonaux bipyramidés ou basés à double réfraction uniaxe très faible et négative. Le fluosilicate de calcium très soluble donne des lamelles et des prismes obliques très biréfringents, formant souvent par leur groupement de véritables arborescences. Enfin le fluosilicate de baryum forme des rhomboèdres aigus et des prismes hexagonaux.

Essais localisés sur une plaque mince de roche pour la recherche de l'acide phosphorique, du potassium et de l'aluminium.

Nous avons obtenu de bons résultats par le procédé suivant :

La lame de roche à essayer pour l'*acide phosphorique* est traitée à froid par une solution azotique très concentrée de molybdate d'ammonium ; les petits cristaux d'apatite sont, dans ces conditions, entièrement dissous et leur acide phosphorique immédiatement précipité à la place qu'ils occupaient.

La plaque de roche dans laquelle on veut rechercher la *potasse*, est exposée une heure aux vapeurs d'acide fluorhydrique, puis à celles d'acide sulfurique chauffé ; on la traite ensuite, soit par une solution de chlorure de platine additionnée de son volume d'alcool, soit par une solution alcoolique d'hyposulfite double de bismuth et de sodium. Des colorations jaunes apparaissent immédiatement ; on lave à l'alcool après quelque instants de contact. L'hyposulfite double est plus sensible que le sel platinique.

Les préparations devant servir à la recherche de l'*aluminium* seront soumises aux vapeurs sulfuriques, plongées quel-

ques minutes dans l'ammoniaque étendue, puis séchées à l'air. Une solution aqueuse de rouge de Congo servira à caractériser l'alumine par la coloration rouge de sang qu'elle communique à cette base.

---

§ 11.

RECHERCHE SYSTÉMATIQUE DES ÉLÉMENTS
LES PLUS IMPORTANTS

L'état actuel des connaissances microchimiques ne permet pas l'élaboration d'une méthode générale d'examen susceptible d'embrasser l'ensemble des éléments connus; nous nous bornerons à exposer sommairement une méthode de séparation des plus importants d'entre eux, laissant à l'avenir le soin de compléter par de nouvelles recherches l'ébauche de ce travail.

Cas d'un composé solide.

Lorsque l'on aura à étudier un métal ou un alliage, on en provoquera la dissolution par l'acide azotique et, en cas d'insuccès, par l'eau régale.

Un composé terreux, au besoin rendu attaquable par une fusion préalable avec du carbonate de sodium, sera successivement épuisé par l'eau et les acides.

On retombera donc de toutes façons sur l'étude d'une solution aqueuse, azotique ou chlorhydrique.

Cas d'une dissolution.

Lorsque l'on opère sur un liquide il faut :

1° Déterminer sa réaction à l'aide du tournesol ou du rouge de Congo ;

2° Évaporer le liquide et noter s'il laisse un résidu ;

3° Faire l'essai des substances susceptibles de volatilisation ;

4° Faire l'étude microchimique du liquide lui-même.

1° *Détermination de la réaction acide ou basique.*

L'essai s'effectue de préférence en portant au contact d'une goutte du liquide une parcelle de la matière colorante.

Le *tournesol* s'emploie sous forme de pâte, obtenue par évaporation au bain-marie d'une solution aqueuse de cette teinture ; le *rouge de Congo* doit avoir été dissous dans l'eau bouillante et viré au violet sale par addition ménagée d'acide azotique étendu ; le refroidissement d'une pareille solution provoque le dépôt de paillettes violettes, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide. Le réactif prend une teinte violette avec les bases, et rouge avec les acides.

Le tournesol est plus sensible que le rouge de Congo ; mais il nécessite l'emploi des deux teintes bleue et violet rougeâtre et il se diffuse rapidement, tandis que le Congo, presque insoluble dans les liqueurs acides, présente de plus l'avantage de servir indifféremment pour la détermination de l'acidité ou de la basicité des solutions, lorsque l'on a pris la précaution de le faire virer au violet sale par l'addition d'une trace d'acide azotique.

On remarquera que certains sels fournissent des réactions anormales avec ces deux colorants ; tels sont les acétates de baryum, de calcium, de magnésium et de plomb, ainsi que l'azotate mercureux, donnant avec le tournesol des précipités nuageux, bleuâtres ou blancs, et avec le Congo une coloration rouge pour les deux premiers, rougeâtre pour le troisième et violet bleu pour les deux derniers ; les chlorures ferrique et

stanneux produisant une teinte violette pour le Congo, rouge pour le tournesol.

2° *Évaporation du liquide.*

On l'effectue à une douce chaleur sur une lame de verre; il est parfois nécessaire de faire successivement plusieurs additions de liquide, après concentration d'une première goutte, et de rechercher finalement la trace saline, indiquant les contours primitifs de la goutte, à l'aide d'une loupe ou d'un microscope.

On devra se mettre en garde contre les impuretés que contient toujours l'eau distillée conservée quelque temps dans des vases de verre et ne pas perdre de vue que le verre dur lui-même est fortement attaqué par l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque caustique et le chlorure d'ammonium; un peu moins, mais encore d'une façon très sensible, par les acides azotique et sulfurique. Cette dernière difficulté fait parfois préférer l'emploi d'une lame de platine polie au colcotar, à celui d'une lame de verre.

3° *Essai des substances volatiles.*

On dépose sur une lame de verre, au centre d'un petit triangle fait avec une baguette de verre, une goutte du liquide à examiner et l'on place au-dessus un petit porte-objet, préalablement touché avec une goutte du réactif approprié.

L'action de la chaleur doit être conduite avec précaution.

L'*acide carbonique* se reconnaîtra à l'aide d'un mélange d'ammoniaque et d'acétate de calcium ou de strontium (8).

Les acides *chlorhydrique*, *bromhydrique*, et *iodhydrique*, par l'emploi des sels de thallium ou de plomb (1-2-3).

L'acide *cyanhydrique* distillé dans une lessive de potasse sera caractérisé par la formation de bleu de Prusse (5). Behrens conseille d'employer pour effectuer cette distillation de petits

tubes analogues à celui représenté fig. (58). A contient le liquide à distiller introduit par l'extrémité *a* que l'on ferme ensuite à la lampe, B a reçu par le tube *b* un fil de verre ou de platine préalablement trempé dans une solution de potasse.

Fig. 58.

L'*acide sulfhydrique* est caractérisé par l'acétate de cadmium.

L'*acide azoteux* se reconnaît à l'aide de l'iodure de potassium et de l'amidon (5); une petite quantité de *chlore* produit la même réaction, un excès la fait disparaître. L'*acide azotique* donnera par addition d'une trace de chlorure de sodium la réaction du chlore; l'acétate de cinchonamine pourra également servir à caractériser l'acide azotique (5), car l'azotate de cet alcaloïde, possédant à peu près la même solubilité que le sulfate de calcium, cristallisera promptement sous forme de lamelles incolores rectangulaires ou hexagonales (Arnaud et Bourgeois).

L'*acide sulfureux* sera caractérisé par la réduction qu'il est susceptible de provoquer sur un mélange de ferricyanure de potassium et d'acétate d'uranyle en présence d'acide acétique. La liqueur séparée du précipité rouge est, de plus, oxydée par l'acide azotique et essayée pour acide sulfurique (Behrens).

L'*ammoniaque* est recueillie dans l'acide chlorhydrique et caractérisée par le chlorure de platine; on pourra employer dans le même but l'acide phosphomolybdique (5).

4° *Étude microchimique de la solution.*

A) Cas d'une solution azotique. — Supposons tout d'abord le cas d'une solution dans l'acide azotique; une portion de la liqueur est mise de côté pour la caractérisation de l'ammoniaque et la détermination des acides.

Les *sels mercureux* sont décelés dans une faible partie à l'état de chlorure mercureux (47), les acides *phosphorique* et *arsénique* à l'état de phospho- ou d'arsénio-molybdate (6-7).

Le reste de la liqueur, porté à l'ébullition environ deux mi-

nutes avec quelques gouttes d'acide azotique, laisse déposer l'*étain* sous forme d'acide métastannique, qui peut être accompagné des acides phosphorique et arsénique.

La liqueur provenant du précédent traitement est évaporée presque à sec, pour chasser l'excès d'acide, puis ramenée au volume primitif par addition d'eau et chauffée légèrement. Il peut se former, dans ces conditions, un dépôt d'azotates basiques de *bismuth*, de *mercure* et d'*acide tellureux*, susceptibles d'entraîner, comme l'acide métastannique, tout ou partie des acides phosphorique et arsénique que le liquide contiendrait. La caractérisation du bismuth et du tellure sera faite à l'aide de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cæsium (45-13), celle du mercure par le sulfocyanure d'ammonium et l'azotate de cobalt (47).

Précipitation par l'acide chlorhydrique. — La liqueur faiblement azotique, provenant de la séparation du bismuth, du mercure et du tellure, est additionnée d'acide chlorhydrique.

L'*argent*, le *thallium* et le *plomb* se précipitent alors ; leurs chlorures repris par l'eau chaude se fractionnent en un résidu de chlorure d'argent, que l'ammoniaque devra entièrement dissoudre (un dépôt noir insoluble indiquerait la présence d'azotate mercureux) et en une solution de chlorure de thallium (19) et de plomb (48), que l'on distingue l'un de l'autre par leur forme cristalline.

La liqueur séparée des chlorures insolubles peut contenir une faible proportion de *bismuth* ou d'*étain* ayant échappé aux précipitations antérieures ; une petite portion de cette liqueur servira à retrouver ces deux métaux, soit sous forme de chlorure double de bismuth et de cæsium (45), soit à l'état de chlorostannate de cæsium (44).

Précipitation par l'iodure d'ammonium. — Le reste de la dissolution sera évaporé à sec et l'on additionnera d'acétate et d'iodure d'ammonium la solution aqueuse du résidu.

Le *mercure* est alors caractérisé par un précipité rouge (47).

Le *cuivre* en quantité notable donne une liqueur jaune avec mise en liberté d'iode, que l'on chasse par la chaleur; une addition d'acide chlorhydrique provoquant une nouvelle coloration jaune et un précipité floconneux rougeâtre indiquent le *sélénium*.

Le précipité de tétraiodure de sélénium, produit dans ces circonstances, peut être accompagné d'iodure cuivreux; on le redissout donc dans l'acide chlorhydrique avec l'aide du chlorate de potassium, on chasse le chlore libre et l'on essaie une partie de la solution pour cuivre à l'aide de sulfocyanure de mercure (46), une autre pour sélénium avec le chlorure stanneux (12).

Précipitation par l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. — La solution provenant de la séparation des iodures de mercure, de cuivre et de sélénium est additionnée d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium.

Le précipité formé dans ces conditions peut contenir le fer, le manganèse, le chrome, l'aluminium, le baryum, le strontium, le calcium, une petite quantité de plomb ayant échappé à la précipitation par l'acide chlorhydrique, les acides chromique et molybdique combinés au baryum ou au plomb, les acides phosphorique et arsénique unis à l'aluminium et au fer.

Le précipité est dissous dans une goutte d'acide azotique et la liqueur ainsi obtenue portée à l'ébullition avec du chlorate de potassium.

Le *manganèse* se précipite alors à l'état de bioxyde.

Le *chrome* transformé en acide chromique est caractérisé sous la forme de chromate de plomb (38).

Puis, après séparation de l'excès de plomb sous forme d'iodure :

Le *calcium* est recherché avec l'acide sulfurique (22);

L'*aluminium* avec le chlorure de cæsium (30);

Le *fer* avec le ferrocyanure de potassium (29).

Dans une autre partie on caractérisera :

Le *baryum* avec le fluosilicate d'ammonium (20);

Le *strontium* avec le bichromate de potassium (21).

Précipitation par l'acide oxalique. — La liqueur ammoniacale, séparée des métaux précédents, est additionnée d'acide oxalique, puis acidulée par l'acide acétique.

Les oxalates de zinc, de cobalt, de nickel, de cadmium et de cuivre se précipitent alors; on les chauffe avec de l'acide sulfurique, après séparation du liquide surnageant, jusqu'à dégagement de fumées blanches.

Le *zinc* est alors dissous dans un excès de soude caustique et caractérisé par le carbonate d'ammonium (27).

Le résidu, traité par l'acide acétique, fournit une liqueur de laquelle le cobalt et le nickel sont seuls précipités à l'aide d'ammoniaque et de phosphate de sodium; ce précipité, redissous dans l'acide acétique, servira à la caractérisation :

Du *cobalt*, sous forme d'azotite cobaltico-potassique (25);

Du *nickel*, après séparation du cobalt, sous forme d'azotite triple de plomb, de nickel et de potassium (26).

Enfin la liqueur, débarrassée du cobalt et du nickel par le phosphate de sodium, servira à déceler :

Le *cadmium*, par l'acide oxalique (28);

Le *cuivre*, par l'acétate de plomb et l'azotite de potassium (46).

En dernière analyse, nous obtenons un liquide susceptible de contenir : du glucinium, du magnésium, du lithium, du potassium et du sodium.

On évapore à sec, on calcine et l'on reprend par l'eau; les oxydes de glucinium et de magnésium restent seuls insolubles; on peut, pour les séparer l'un de l'autre, les dissoudre dans l'acide chlorhydrique, dont on chasse l'excès, ajouter de l'alcali caustique et une goutte d'eau, évaporer à sec, puis, finalement, reprendre par l'eau.

Le *magnésium* reste insoluble.

Le *glucinium* rentre en solution; pour le caractériser, on évapore avec du sel ammoniac, on lave le résidu, on le redissout dans l'acide chlorhydrique et l'on applique à la solution l'une des réactions indiquées plus haut (31).

Enfin, la solution aqueuse des alcalis séparés du magnésium et du glucinium est évaporée; le résidu épuisé par l'eau froide laisse insoluble :

Le carbonate de *lithium* seul, que l'on peut caractériser par le fluorure d'ammonium après dissolution dans l'acide chlorhydrique (16);

Le *sodium* est recherché dans la solution par l'acétate d'urane (15);

Le *potassium*, caractérisé à l'aide de chlorure platinique (14).

Recherche de l'ammoniaque et des acides. — Une petite portion de la liqueur azotique primitive, mise de côté dans ce but, servira à reconnaître :

L'*ammoniaque*, par distillation (5);

L'*acide vanadique*, à l'état de métavanadate d'ammonium (42);

L'*acide chromique*, sous forme de chromate de plomb (48), dont on peut distinguer les fines aiguilles colorées au milieu des sels insolubles fournis par divers acides dans les mêmes conditions;

Les acides *tungstique* et *molybdique* précipités par un excès d'acide en présence de beaucoup de sels ammoniacaux et d'une trace de phosphate de sodium (41-40);

Les acides *borique* et *silicique*, que l'on distillera avec du fluorure d'ammonium et de l'acide sulfurique (9-10).

Il est à remarquer, d'ailleurs, que les acides *phosphorique* et *arsénique* ont été décelés dans la recherche des bases et que cette détermination antérieure des métaux pourra donner d'utiles indications : l'argent excluant l'*acide chlorhydrique*, le baryum, le strontium et le plomb excluant l'*acide sulfurique*, la présence du plomb étant incompatible avec celle de l'*acide chromique*, etc.

B) Cas d'une solution chlorhydrique. — La méthode générale que nous venons d'exposer, dans l'hypothèse d'une solution azotique, sera applicable avec quelques modifications à une solution chlorhydrique.

Il est tout d'abord évident que, dans ce dernier cas, il n'y a pas à rechercher l'argent.

L'eau, dans la solution privée d'un excès d'acide, précipitera les oxychlorures de bismuth, antimoine et tellure.

L'essai pour le *bismuth* se fera avec l'oxalate de potassium (45).

On cherchera l'*antimoine* en fondant avec un excès de nitre, lavant à l'eau froide, dissolvant le résidu dans l'eau chaude et provoquant la cristallisation du pyro-antimoniate sodique par addition d'une granule de chlorure de sodium (43).

Le *tellure* se reconnaîtra à l'aide du chlorure de cæsium (13).

Il en sera de même pour l'*étain* (44), qui pourra être d'abord séparé sous forme d'acide stannique, en portant à l'ébullition avec du nitrate d'ammonium, après élimination du bismuth, de l'antimoine et du tellure.

L'*acide titanique* se précipitera d'ailleurs en même temps que l'acide stannique ; mais il se colore en jaune brunâtre par le ferrocyanure de potassium et l'acide chlorhydrique étendu.

A partir de ce moment, nous retombons sur la méthode générale indiquée pour la solution azotique.

C) Cas d'une solution aqueuse. — 1° Elle peut être alcaline et contenir alors des composés volatils (CO^2, H^2S, HCy, etc.), que l'on éliminera par addition d'un acide; on remarquera, d'ailleurs, qu'un grand nombre de composés, insolubles dans les acides étendus, peuvent être dissous à la faveur d'un alcali (silice, sulfate et chromate de plomb, acides arsénieux, antimonique, tungstique, niobique, tellureux, tantalique, etc.).

2° Elle peut être neutre et, dans ce cas, ne contenir certainement que très peu de métaux; on y recherchera les halogènes par l'argent, l'acide sulfurique par un sel de chaux.

3° Elle peut être acide; il faut y rechercher alors, comme précédemment, les halogènes, l'acide sulfurique, puis les acides phosphorique et arsénique.

En tous cas, nous retombons facilement, par la suite, sur la méthode générale exposée plus haut.

CHAPITRE V

RECHERCHES QUALITATIVES

PAR LA VOIE HUMIDE

---

§ 12.

Les opérations de la voie humide appliquées aux recherches qualitatives peuvent avoir pour but : tantôt de s'assurer de la nature d'une substance simple, naturelle ou artificielle, telle que du gypse, du spath-fluor, du carbonate de plomb, de la blende ou un sulfure produit par précipitation ; tantôt de reconnaître tous les éléments contenus dans un minerai ou dans un mélange complexe.

La première question (vérification de la nature d'un composé simple) se résout par des essais fondés sur la connaissance des propriétés particulières ou des réactions caractéristiques des corps ; ces réactions seront indiquées en détail dans les chapitres particuliers, qui seront consacrés aux divers éléments dans la suite de cet ouvrage, et sommairement dans le chapitre VI du présent volume. Nous ne nous y arrêterons donc pas ici.

La seconde question (analyse qualitative d'un mélange complexe) se présente fréquemment dans l'examen des substances minérales, soit que l'on veuille se borner à des recherches qualitatives, soit que l'on se propose de profiter des

données obtenues pour faire une analyse quantitative complète.

Les opérations de voie humide sont souvent de plus longue durée que les essais de voie sèche ; mais elles ont l'avantage de permettre d'*isoler* les éléments les uns des autres et d'arriver ainsi à les découvrir et à les caractériser tous avec certitude.

Il faut, pour cela, si l'on n'a aucune connaissance de la nature du mélange, suivre une marche systématique telle que rien ne puisse échapper. On a recours à des réactions qui partagent les éléments en groupes bien distincts; puis à d'autres réactions ayant pour but de subdiviser chacun des groupes, et ainsi de suite jusqu'à ce que tous les corps soient isolés dans des combinaisons simples, où on pourra finalement les caractériser d'une façon tout à fait certaine.

Cette marche, systématique dans son ensemble, suppose que tous les éléments connus se trouvent réunis et doivent être isolés et reconnus les uns des autres. En réalité, il est bien rare qu'une même matière contienne plus de six ou huit corps simples ; souvent, il y en a beaucoup moins et les recherches sont d'autant simplifiées.

Mais il faut toujours, si l'on n'a aucune notion sur les matières à examiner, suivre une méthode rationnelle permettant de former des divisions et des subdivisions qui ne laissent échapper aucun élément.

Cette méthode pourra n'être qu'une portion détachée de la méthode générale, laissant de côté telle ou telle série de réactions, dont la première a donné un résultat entièrement négatif. Mais un chimiste exercé pourra trouver des procédés différents et plus expéditifs, surtout lorsqu'il saura, par quelques essais préliminaires, quels sont à peu près les parties constituantes dans la matière à examiner. Aussi, est-il fort utile de procéder tout d'abord à un examen préalable attentif.

Examen physique et essais sommaires par la voie sèche.

La substance étant supposée solide, à l'état de fragments ou de poudre, on examine ses *caractères extérieurs* et ses *propriétés physiques :* son aspect, sa couleur, son odeur, sa dureté, son poids spécifique, etc. Souvent, lorsque les caractères, à l'œil nu, ne se montrent pas assez nettement, la loupe ou le microscope peuvent donner des indications précieuses. Dans le cas de mélanges en poudre, on peut obtenir de bons résultats d'une lévigation, qui permet de séparer les parties plus denses de celles qui sont plus légères.

Quelques *essais pyrognostiques* peuvent souvent, en peu de temps, fournir des renseignements très utiles. En chauffant dans un petit tube fermé, on observe s'il y a changement de couleur, décrépitation, dégagement de gaz ou de vapeurs (acides ou basiques, odorants, colorés), si la matière charbonne, s'il y a formation d'un sublimé. L'odeur et le sublimé peuvent également se produire sous l'influence de l'air dans le tube ouvert.

On essaye avec le chalumeau, sur le charbon, successivement à la flamme oxydante et à la flamme réductive seule, puis avec du carbonate de sodium, afin de savoir s'il y a formation de vapeurs odorantes, de fumées, d'auréole, de bouton métallique. On chauffe quelques parcelles au bout du fil de platine et on observe s'il y a coloration de la flamme ; puis, avec une perle de borax ou de sel de phosphore, s'il y a fusion et coloration de la perle au feu oxydant ou réducteur, ou si la matière reste infusible et se colore par calcination après avoir été imprégnée d'une goutte d'azotate de cobalt.

Dans certains cas, il peut y avoir avantage à recourir aux essais avec la lampe Bunsen et à examiner les dépôts métalliques ou oxydés produits par volatilisation et condensation, puis à transformer ces dépôts en iodures et en sulfures pour en connaître la couleur et les propriétés.

Enfin, certains métaux, comme les métaux alcalins et alcalino-terreux, se révèlent d'une façon particulièrement sensible avec le spectroscope, en employant simplement le bec Bunsen; d'autres donnent un spectre bien reconnaissable avec l'étincelle électrique simple ou condensée. On peut même, comme l'a montré A. de Gramont, déterminer au moyen du spectroscope, sur deux petits fragments d'un minéral, entre lesquels on fait éclater l'étincelle, les éléments principaux qui entrent dans la composition de ce minéral.

Nous devons nous borner ici à ces indications sommaires; en cas de besoin, on recourrait aux détails qui ont été donnés dans les chapitres relatifs à l'emploi du chalumeau, de la lampe à gaz et du spectroscope.

Les essais par la voie sèche n'emploieront, en général, que quelques décigrammes de matière. Les essais par voie humide en demanderont davantage; mais il est rare que l'on soit obligé d'y consacrer plus de 4 ou 5 grammes de matière.

Dissolution et essai par la voie humide.

Pour faire l'analyse qualitative d'une substance par voie humide, la première opération doit consister à la dissoudre, à moins qu'elle ne se présente à l'état de liquide ou de dissolution.

Si la matière est solide, on la soumettra à l'action des principaux dissolvants de nature minérale, qui sont :

L'eau pure;

L'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'eau régale et parfois l'acide fluorhydrique ou le fluorure d'ammonium et l'acide sulfurique;

Plus rarement les solutions alcalines, seules ou avec l'aide du chlore ou du brome.

Si la substance résiste aux dissolvants, il faut la désagréger d'abord, soit par fusion avec les alcalis ou les carbonates alcalins, soit par la baryte ou la chaux, soit par l'action des azotates alcalins, par celle des bisulfates ou par l'action

réductive de l'hydrogène au rouge. Après cette préparation de la substance, on pourra employer l'un des dissolvants déjà cités.

Nous exposerons succinctement les différentes opérations qui ont pour objet la dissolution ou la désagrégation des matières insolubles. Ces opérations seront étudiées avec détail dans un chapitre spécial, parce qu'elles s'appliquent également aux recherches quantitatives. Mais, au point de vue spécialement qualitatif, nous insisterons sur la marche à suivre pour effectuer la dissolution dans l'eau ou les acides et pour tirer parti des phénomènes observés et des caractères que présente la solution obtenue.

I. *Traitement par l'eau pure.*

On doit soumettre à l'action de l'eau toute substance dont l'aspect est cristallin, terreux ou pierreux ; il est inutile de traiter de même les substances visiblement métalliques, que l'on sait d'avance ne devoir rien laisser dissoudre par l'eau pure.

1 gramme environ de la substance en poudre fine est agité avec 15 centimètres cubes d'eau dans un tube à essai, que l'on chauffe au besoin sur une lampe.

Il peut y avoir dissolution complète, partielle ou nulle.

On s'assure qu'elle est nulle en évaporant le liquide sur une lame ou un couvercle légèrement concave de platine, sur une lame de verre ou un verre de montre, en chauffant très doucement, pour ne pas perdre de corps volatils. Si l'eau était pure et si elle n'a rien dissous, il n'y aura aucun résidu.

Une dissolution partielle peut provenir d'un mélange dont une partie seulement est soluble, ou d'une substance faiblement soluble. Dans le premier cas, si l'on recommence une ou deux fois le traitement par l'eau pure, celle-ci ne laissera plus aucun résidu, la partie soluble ayant été enlevée dans le premier lavage. Dans le deuxième cas, un second ou un troi-

sième traitement par l'eau donnera toujours un résidu, qui ne sera pas très différent du premier.

Il convient, dans le cas du mélange de substances solubles et insolubles, d'examiner séparément la solution et le résidu. Si la substance est faiblement soluble dans l'eau, il faudra la traiter, comme si elle était insoluble, par d'autres réactifs.

L'eau dissout :

1° *Presque tous les acides;* il faut excepter les acides silicique, titanique, tantalique, tungstique, molybdique, stannique. antimonique ;

2° Les *alcalis* et les *terres alcalines*, sauf la chaux, qui est peu soluble, et la magnésie, presque insoluble ; les autres oxydes métalliques sont insolubles ;

3° Les *azotates*, sauf quelques azotates basiques qui sont peu solubles et le sous-azotate de bismuth, qui est insoluble:

Les *azotites;*

Les *chlorates* (celui de potassium est bien soluble à chaud et faiblement soluble à froid);

Les *sulfates* en général, à l'exception des sulfates de baryum, de strontium et de plomb, qui sont insolubles; celui de calcium et celui d'argent sont faiblement solubles.

4° Les *chlorures*, *bromures* et *iodures*, à l'exception des sels d'argent, des sels mercureux; des sels de plomb qui sont solubles dans l'eau bouillante, notamment le chlorure de plomb; des sels de thallium, des bromures et iodures cuivreux, de l'iodure de palladium ;

Les *cyanures* alcalins et alcalino terreux;

Les cyanures des autres métaux sont presque tous insolubles, sauf le cyanure mercurique;

Les *sulfures* alcalins et alcalino-terreux, sauf ceux de calcium et de magnésium, qui sont peu solubles ou se décomposent par l'eau; les autres sulfures métalliques sont insolubles;

Les *fluorures* sont généralement insolubles, sauf ceux des métaux alcalins, de l'argent et de quelques autres métaux;

5° Les *sels alcalins* et les *sels ammoniacaux* sont généralement solubles dans l'eau. Il faut cependant remarquer que les aluns, les tartrates acides, les perchlorates, les fluosilicates et les chloroplatinates de potassium, de rubidium, de cæsium; le carbonate et le phosphate de lithium, le pyro-antimoniate de sodium, le chloroplatinate et d'autres sels doubles d'ammonium sont peu ou très peu solubles dans l'eau froide.

Les *phosphates*, *arséniates*, *arsénites*, *borates*, *chromates*, *carbonates*, *silicates*, etc., des métaux autres que les métaux alcalins sont tous insolubles dans l'eau.

Il n'est pas sans intérêt de remarquer que la plupart de ces sels sont solubles dans les acides, même dilués.

Les silicates alcalins sont seuls solubles et cela à la condition que l'alcali soit en suffisant excès. La silice elle-même est presque insoluble dans l'eau et dans les acides.

Certains sels sont décomposés par l'eau; la matière, primitivement transparente, devient alors opaque, par suite de la formation d'un sous-sel insoluble, tandis que l'eau a dissous un sel acide; c'est ce qui arrive avec l'azotate mercureux, le sulfate mercurique, l'azotate de bismuth. Quelques chlorures, tels que celui de bismuth, celui d'antimoine, celui d'étain, donnent naissance à des oxychlorures insolubles, en même temps que de l'acide, devenu libre, se dissout dans la liqueur, rendue laiteuse.

Examen d'une solution aqueuse. — D'après ce qui précède, on pourra tirer de l'examen d'une solution aqueuse un certain nombre de renseignements.

I. Si l'évaporation lente ne laisse aucun résidu sur la lame de platine ou de verre, c'est que l'eau ne renfermait aucun élément dissous ou seulement un élément très volatil, soit un acide (ac. chlorhydrique, ac. azotique, ac. acétique), dont la présence serait marquée par son action sur le tournesol bleu, soit de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammonium, ramenant au bleu le papier de tournesol rougi.

II. S'il y a un résidu, l'essai avec le papier sensible indi-

quera : soit une neutralité complète au tournesol, soit une réaction acide, soit une réaction basique.

La coloration du tournesol en rouge correspond à l'existence d'un acide libre, d'un sel acide ou d'un sel métallique proprement dit. Ce dernier cas se reconnaîtra en déposant dans le liquide une goutte de solution étendue de carbonate de sodium au bout de la baguette de verre et agitant; il se fait un trouble persistant, si le sel est neutre, tandis que la liqueur s'éclaircit, dans le cas où le sel est acide ou s'il y a de l'acide en excès.

La coloration en bleu du tournesol rougi peut être produite par un hydrate alcalin ou alcalino-terreux, par un carbonate ou un sulfure alcalin, ou enfin par quelque autre sel à acide faible, dont la base est un alcali ou une terre alcaline (ou exceptionnellement du protoxyde de plomb ou de thallium).

On appliquera à la solution aqueuse la série méthodique des réactions, qui vont être exposées plus loin.

Disons seulement, en passant, que certains sels métalliques peuvent être reconnus à leur coloration :

Les sels manganeux sont *roses*, les sels manganiques et les manganates alcalins *rouge pourpre;*

Les sels ferriques et les chlorures d'or et de platine, *jaunes;*

Les chromates sont *jaunes* ou *orangés;*

Les sels chromiques, *verts* ou *violets;*

Les sels de nickel sont *verts;*

Les sels ferreux, *verts* ou incolores;

Les sels cuivriques, *verts* ou *bleus.*

On peut encore signaler la saveur spéciale de différents sels neutres; mais on fait assez rarement usage de ce caractère, qui, pour un même métal, varie sensiblement avec la nature de l'acide.

Les sels de sodium ont une saveur amère ou salée (chlorure);

Le sulfate de potassium est amer; l'azotate a une saveur fraîche et piquante;

Le sulfate d'ammonium est piquant; le carbonate, caustique;

Les sels de magnésium sont amers;
Les sels d'aluminium, astringents;
Les sels de plomb, sucrés d'abord, puis astringents;
Les sels de zinc sont âcres;
Les sels de fer, astringents et de saveur métallique;
Les sels des autres métaux, en général, possèdent la saveur que l'on appelle métallique et qui rappelle celle de l'encre faite avec les sels de fer.

II. — *Traitement par l'acide chlorhydrique.*

On traitera par l'acide chlorhydrique concentré, dans le tube d'essai, la partie de la matière qui a résisté à l'action de l'eau, ou la totalité de la matière, si elle est restée insoluble.

A. On doit observer d'abord s'il se produit quelque phénomène apparent, notamment une effervescence, due au dégagement d'un gaz.

Le gaz dégagé peut être :

a De l'*anhydride carbonique*, indiquant qu'il existait un carbonate;

b De l'*acide sulfhydrique*, indiquant un sulfure attaquable;

c De l'*acide cyanhydrique*, reconnaissable à son odeur, correspondant à un cyanure;

d De l'*anhydride sulfureux*, produit par la décomposition d'un sulfite ou d'un hyposulfite, ce dernier étant d'ailleurs caractérisé par la mise en liberté de *soufre libre* en même temps que d'anhydride sulfureux;

e De l'*hydrogène*, correspondant à l'attaque de certains métaux libres, comme l'aluminium, le fer, le nickel, le zinc, le cadmium, l'étain, etc.

f Enfin du *chlore*, dû à la réaction de l'acide chlorhydrique sur un composé oxydant, tel que des peroxydes métalliques ou des acides facilement réductibles par transformation en chlorures : MnO^2, Co^2O^3, PbO^2, Mn^2O^7, CrO^3, etc.

B. L'attention doit se porter ensuite sur la matière traitée, qui peut être restée complètement inattaquée, sans change-

ment d'aspect, ou s'être totalement ou partiellement attaquée ou dissoute.

1° Dans le premier cas, on devra recourir à l'acide azotique, en opérant soit sur la même matière, préalablement lavée, soit sur une nouvelle prise d'essai (page 211);

2° Supposons que la dissolution par l'acide chlorhydrique ait été complète. La majeure partie de l'acide sera expulsée par évaporation, puis, lorsqu'on sera arrivé presque à sec, on ajoutera de l'eau pure; il peut y avoir alors :

(α) Soit production d'un trouble blanc, dû à la formation d'un précipité de chlorure ou d'oxychlorure insoluble ou peu soluble à froid : Hg^2Cl^2, $AgCl$, Cu^2Cl^2, $PbCl^2$, $BiOCl$, $SbOCl$...; on examinera séparément le précipité et la dissolution limpide ;

(β) Soit dissolution complète et sans trouble.

Il se produit parfois un changement brusque de coloration, qui peut fournir une indication utile ; $CuCl^2$ passe du vert au bleu clair; le phénomène est encore plus remarquable avec $CoCl^2$, qu'une addition d'eau dans la liqueur concentrée et acide fait passer subitement du vert ou du bleu au rose clair.

Qu'il y ait eu ou non un changement de couleur, il convient de rechercher la nature des sels dissous, en soumettant la liqueur à l'action méthodique des réactifs, comme il sera dit un peu plus loin (page 230).

3° S'il y a eu attaque partielle de la matière, on traitera le résidu insoluble par l'acide azotique, comme dans le premier cas, et on examinera la dissolution comme dans le deuxième cas.

Les silicates sont souvent entièrement inattaquables par l'acide chlorhydrique; quelquefois ils s'attaquent en donnant un dépôt plus ou moins incomplet de silice gélatineuse (silicates alcalins, laitiers, zéolithes). Si l'on n'y a pas fait attention et que l'on cherche à filtrer, on remarque que la filtration devient très rapidement lente et difficile, parce que la silice bouche les pores du filtre. Il faut alors remettre la liqueur avec le dépôt dans la capsule et évaporer à sec, afin de

rendre la ***silice insoluble;*** on laisse quelque temps à sec, à la température de 100° ou légèrement au-dessus, puis on reprend par l'acide chlorhydrique, qui laisse insoluble la silice dégagée de toute combinaison avec les bases.

La silice isolée de cette façon se dissout complètement dans une solution étendue de potasse caustique ou dans une solution chaude et un peu concentrée de carbonate alcalin. On pourra donc s'assurer si le résidu est entièrement formé de silice ou s'il renferme aussi d'autres matières (silicatées ou non) qui demeurent insolubles dans l'un ou l'autre de ces réactifs.

La solution filtrée sera exempte de silice et pourra être traitée comme dans le cas 2°.

III. — *Traitement par l'acide azotique.*

Si l'on veut soumettre à l'action de l'acide azotique une matière ou un résidu insoluble déjà traité par l'acide chlorhydrique, il faut avoir soin de le bien laver, pour qu'il ne puisse pas y avoir à la fois présence des deux acides qui donneraient, dans une certaine mesure, les effets de l'eau régale.

On attaque par l'acide azotique ($d = 1,20$) et on chauffe doucement.

S'il y a production de *vapeurs rutilantes*, il y a certainement attaque et oxydation.

On décante le liquide et on le remplace une ou deux fois.

On doit, comme après l'action de l'acide chlorhydrique, examiner :

1° Si le produit de l'attaque est entièrement insoluble et si la liqueur décantée et évaporée ne laisse aucun résidu;

2° Si la dissolution est complète;

3° Si elle n'est que partielle.

Dans le premier cas, on essayera l'action de l'eau régale.

Dans le second, on devra évaporer, pour chasser presque tout l'acide, et reprendre par l'eau pure. S'il se produit un

précipité par l'eau, il faudra le séparer et le redissoudre dans un peu d'acide azotique pour le soumettre à d'autres essais. La dissolution aqueuse, ne renfermant qu'un très faible excès d'acide azotique, sera dans des conditions favorables pour les essais ultérieurs.

Dans le cas d'une dissolution incomplète, il y aurait à examiner la partie insoluble, comme en 1°; la partie soluble, comme en 2°. Il faut, d'ailleurs, remarquer que plusieurs azotates (tels que ceux de baryum et de plomb) sont peu solubles dans l'acide azotique concentré; ils pourront rester insolubles dans l'acide et se dissoudre ensuite dans l'eau.

L'étain et l'antimoine sont transformés par l'acide azotique en oxydes blancs insolubles dans l'acide et dans l'eau. En général, s'ils étaient primitivement à l'état de sulfures, ils auront été dissous par l'acide chlorhydrique; à l'état d'oxydes naturels ou calcinés, ils sont presque insolubles dans l'un et l'autre des acides; s'ils sont à l'état d'alliages, ils résisteront à l'acide chlorhydrique et se transformeront en oxydes blancs par l'acide azotique à chaud (acides antimonique et métastannique); mais ces oxydes peuvent retenir d'autres composés qui seuls auraient été dissous par l'acide azotique, tels que des oxydes métalliques ou des acides arsénique et phosphorique qui forment, surtout avec l'acide métastannique, des combinaisons insolubles.

Pour rechercher les éléments de ces combinaisons, le procédé le plus simple consiste à les fondre avec un mélange à parties égales de soufre et de carbonate de sodium (4 parties) et de traiter ensuite par l'eau qui dissout les sulfures d'antimoine et d'étain, ainsi que les acides phosphorique et arsénique, et laisse insolubles les autres sulfures métalliques provenant des oxydes entraînés.

Dans l'examen des alliages métalliques, l'acide azotique est sans action sur certains métaux: notamment l'or, le platine et plusieurs des métaux de la même famille (iridium, rhodium, ruthénium...); mais il faut remarquer que

cette résistance n'est pas toujours absolue et que, si l'or reste inattaqué, le platine, au contraire, est dissous partiellement ou totalement, lorsqu'il est allié à une suffisante quantité d'argent. L'aluminium, lorsqu'il est seul, est très faiblement attaqué, même à chaud, par l'acide azotique; mais à l'état d'alliage avec le fer, le cuivre, etc., il se laisse dissoudre assez aisément.

Signalons enfin que l'action de l'acide azotique sur les sulfures donne un résidu insoluble de soufre libre, qui pourra se trouver seul ou mêlé à des azotates, à des sulfates et à d'autres matières insolubles. On le fera disparaître en chauffant et l'on pourra ensuite reconnaître les différents constituants du résidu.

IV. — *Traitement par l'eau régale.*

L'eau régale produit simultanément deux sortes d'actions: une oxydation et une chloruration. Aussi peut-elle dissoudre, surtout à chaud, certains métaux et certains sulfures, que l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique, parfois même les deux acides isolément n'attaquent pas ou attaquent très difficilement.

C'est ce qui arrive pour un assez grand nombre de sulfures, arséniures et antimoniures naturels; c'est aussi le cas de quelques métaux, notamment l'or, le platine, l'iridium, le ruthénium, de leurs sulfures et des sulfures de mercure, que ni l'un ni l'autre des acides simples n'attaque; le mercure métallique et le protochlorure de mercure, insolubles dans l'acide chlorhydrique seul, sont facilement transformés par l'eau régale en chlorure mercurique.

L'eau régale dissout le fer, l'étain, etc., à l'état de sels ferriques, stanniques..., tandis que l'acide chlorhydrique seul forme des chlorures ferreux, stanneux...; elle transforme de même l'arsenic ou l'acide arsénieux en acide arsénique, le soufre en acide sulfurique (partiellement au moins) et, d'une façon générale, fait passer au maximum d'oxydation les élé-

ments qui peuvent subsister sous cette forme dans une solution chlorhydrique chaude.

Lorsqu'on veut faire agir l'hydrogène sulfuré sur la dissolution produite par l'eau régale, il convient d'employer le moins possible d'acide azotique, tout en rendant l'attaque aussi complète que possible, et de chauffer jusqu'à expulsion à peu près complète de l'acide azotique, en reprenant une ou deux fois par un peu d'acide chlorhydrique avant d'étendre d'eau. On évite ainsi la décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'acide azotique ou les composés nitreux, et il ne se produit que le dépôt de soufre correspondant à la réduction de certains composés du maximum au minimum d'oxydation.

V. — *Traitement des substances restées insolubles dans l'eau, dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'eau régale.*

Les substances qui ont résisté à tous les réactifs précédemment employés peuvent être :

Du charbon ;

De la silice ou des silicates divers ;

Du fluorure de calcium ou quelques autres fluorures ;

Des sulfates de baryum, strontium, calcium, plomb ;

Des oxydes de fer difficilement attaquables ;

Des oxydes et sulfures d'antimoine naturels ;

De l'oxyde d'étain naturel ou calciné ;

De l'alumine naturelle ou calcinée, des aluminates ;

De l'oxyde de chrome calciné ou du fer chromé ;

Des titanates, tantalates, niobates ;

Des chlorure, bromure, iodure et cyanure d'argent ;

Des ferrocyanures ou ferricyanures métalliques.

Ces substances, insolubles ou presque insolubles dans les acides chlorhydrique et azotique, agissant isolément ou ensemble, doivent être soumises à une désagrégation préalable, pour que l'on puisse ensuite les dissoudre et reconnaître les éléments contenus.

Charbon. — Le charbon, végétal ou minéral, insoluble dans les divers dissolvants, disparaît quand on le chauffe vivement à l'air et, mieux encore, au chalumeau sur une feuille de platine. Chauffé avec de l'oxyde de cuivre dans un tube, il donne de l'anhydride carbonique; mêlé avec du nitre, il déflagre par la chaleur et donne naissance à du carbonate alcalin.

On reconnaîtra, d'ailleurs, les différentes sortes de carbone, le charbon amorphe, le graphite et le diamant, par l'action de l'acide azotique et du chlorate de potassium, la calcination ménagée et la reprise par l'eau, comme il sera dit au chapitre du carbone.

Silice et silicates divers. — La présence de la silice se reconnaît au chalumeau : 1° par la formation d'un squelette infusible dans la perle de sel de phosphore; 2° par l'effervescence qu'elle produit dans une perle de carbonate de sodium; 3° par l'action du spath fluor pur et de l'acide sulfurique, donnant naissance à du fluorure de silicium, qui produit des fumées blanches au contact de l'air humide et de la silice gélatineuse au contact de l'eau.

A. La silice et les silicates plus ou moins inattaquables peuvent être désagrégés par fusion complète au creuset de platine avec 4 parties de carbonate de sodium ou, mieux encore, d'un mélange à parties égales de carbonates de sodium et de potassium, qui forme des sels plus fusibles.

On refroidit brusquement par immersion de la base du creuset dans l'eau et on détache la matière, ou bien on la coule en plaques; on reprend ensuite par l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chauffe; quand l'effervescence est terminée, on évapore à sec, on laisse quelque temps un peu au-dessus de 100°, puis on reprend par l'acide chlorhydrique, qui laisse la silice insoluble. Les bases du silicate sont contenues, avec les chlorures de sodium et de potassium, dans la dissolution chlorhydrique.

B. La désagrégation se fait par l'hydrate de baryte, lorsque

l'on veut pouvoir chercher les alcalis dans la dissolution ; on emploie alors 4 à 6 parties d'hydrate de baryte et un creuset d'argent, puis on reprend à froid par de l'eau et de l'acide chlorhydrique et on sépare de la même manière la silice rendue insoluble.

C. On pourrait encore se servir de sous-nitrate de bismuth (8 parties) pour former des silicates fusibles, à la condition d'opérer dans une atmosphère constamment oxydante, puis couler en plaques, traiter de même par l'acide chlorhydrique et, après séparation de la silice insoluble, précipiter le bismuth par l'hydrogène sulfuré. Cette attaque peut convenir, lorsqu'on doit rechercher toutes les bases alcalines ou alcalino-terreuses.

D. L'oxyde de plomb peut être employé dans des conditions semblables, sous forme de litharge, de minium ou de carbonate de plomb; mais il faut, après la fusion, redissoudre par l'acide azotique et précipiter le plomb à l'état de chlorure en solution alcoolique.

E. Enfin, on a quelquefois recours à l'acide fluorhydrique en dissolution (à la condition de vérifier la pureté de ce réactif) ou au fluorhydrate de fluorure d'ammonium avec ou sans addition d'un peu d'acide chlorhydrique. On couvre le creuset de platine et on chauffe. On chasse les acides et le fluorure de silicium par la chaleur, on reprend par l'acide chlorhydrique, on filtre et on cherche les bases dans la dissolution.

Fluorure de calcium et autres fluorures. — On reconnaît la présence du fluor en le dégageant à l'état d'acide fluorhydrique ou de fluorure de silicium.

En traitant la matière en poudre par l'acide sulfurique et chauffant légèrement au fond d'un petit creuset de platine, qu'on a recouvert d'une lame de verre enduite de cire sur la face inférieure et mise à nu seulement en quelques points, on observe que le verre est attaqué et dépoli par les vapeurs fluorhydriques sur les points découverts seulement.

En plaçant la matière avec du bisulfate de potassium ou du sel de phosphore fondu dans la partie inférieure d'un petit tube coudé, ouvert aux deux bouts, et dirigeant sur le mélange le dard du chalumeau, on dégage encore de l'acide fluorhydrique, qui dépolit la branche relevée et peu chauffée du tube.

Ces procédés ne sont pas sûrs, lorsque le fluorure se trouve mêlé de beaucoup de silice ou de silicates. On doit alors recourir à la méthode où l'on dégage le fluor à l'état de fluorure de silicium. Si le fluorure était pur, il faudrait, au contraire, le mélanger avec de la silice calcinée ou du quartz en poudre. On ajoute un peu d'acide sulfurique ou du bisulfate de potassium et, en chauffant dans un creuset ou dans un tube de verre, on voit les fumées blanches produites par l'action de l'air sur le fluorure de silicium, ou bien on présente une goutte d'eau, où se dépose de la silice gélatineuse (comme dans le cas de la recherche de la silice).

La désagrégation du fluorure s'obtient :

A. Soit par fusion au carbonate de sodium (4 parties), reprise de la matière par l'eau bouillante, qui enlève les fluorures alcalins, et traitement du résidu de carbonates ou d'oxydes par l'acide chlorhydrique;

B. Soit par attaque au moyen de l'acide sulfurique concentré. La matière, en poudre fine, est mêlée d'acide sulfurique au fond d'un creuset de platine; on chauffe pour chasser les acides fluorhydrique et sulfurique. Les sulfates restants sont traités par l'eau, qui dissout les composés solubles; le résidu, s'il y en a, est dissous par l'acide chlorhydrique ou, s'il résiste, désagrégé par le carbonate de sodium, comme on va le voir pour les sulfates insolubles.

Sulfates insolubles. — On les reconnaît sûrement en chauffant sur le charbon, avec ou sans carbonate de sodium, à la flamme réductive; séparant alors du charbon la partie qui renferme la matière fondue, plaçant sur une lame d'argent ou une pièce d'argent et humectant d'eau, on voit se produire

une tache noire ou brune. On sent l'hydrogène sulfuré, si l'on imprègne d'acide chlorhydrique.

La désagrégation peut se faire par voie sèche ou par voie humide, au moyen du carbonate de sodium.

A. En fondant au creuset de platine avec le carbonate alcalin (4 parties), puis reprenant par l'eau bouillante contenant un peu de carbonate, on a une dissolution de sulfate avec carbonate alcalin et un résidu insoluble formé de carbonates (et peut-être d'oxydes métalliques). Ce résidu sera repris par l'acide chlorhydrique pour la recherche des bases.

Si les sulfates insolubles comprenaient du sulfate de plomb, il a dû être, en partie du moins, dissous par l'acide chlorhydrique (page 209); s'il en reste, il se reconnaîtra aisément par le contact d'une parcelle avec l'hydrogène sulfuré et pourra être dissous par l'hyposulfite de sodium ou par l'acétate ou le tartrate d'ammonium. A défaut de cette précaution, la fusion devrait être faite en atmosphère bien oxydante, à l'abri de tout gaz réducteur.

B. La désagrégation par voie humide s'obtient en faisant bouillir longtemps avec une solution de carbonate de sodium (2 parties de sel anhydre ou 6 parties de sel cristallisé pour 10 parties d'eau); puis on fait passer la solution sur un filtre et on lave à l'eau chaude la partie insoluble, qui contient les carbonates et les oxydes; on la redissout par l'acide chlorhydrique.

Oxydes de fer difficilement attaquables. — L'attaque pourra être facilitée par l'emploi de l'un des procédés suivants :

A. La réduction par l'hydrogène au rouge, en chauffant progressivement la poudre fine dans une nacelle placée dans un tube parcouru par le courant gazeux ou, plus simplement, dans un creuset de H. Rose, muni de son couvercle. Après refroidissement, on peut facilement dissoudre par l'acide chlorhydrique le fer métallique provenant de la réduction des oxydes.

B. L'attaque à chaud par l'acide chlorhydrique concentré,

avec l'aide d'une certaine quantité d'iodure de potassium, qui agit comme réducteur. Il y a dégagement d'iode et dissolution de chlorure de fer, mêlé d'iodure de potassium.

Oxydes et sulfures d'antimoine. — L'antimoine est caractérisé par le culot métallique blanc, cassant, et par l'enduit blanc qu'il produit sur le charbon à la flamme intérieure seule ou avec de la soude.

Certains minerais sulfurés et surtout oxydés d'antimoine résistent à l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

On peut les rendre attaquables par les deux procédés suivants :

A. La poudre minérale très fine est versée en couche mince dans une petite fiole de verre, à fond plat, que l'on chauffe doucement au-dessus d'une lampe à gaz à couronne ou d'une flamme d'alcool, en même temps qu'on y fait passer du gaz hydrogène sulfuré au moyen d'une double tubulure. Le minerai est ainsi ramené à l'état de sulfure d'antimoine ordinaire, entièrement attaquable par l'acide chlorhydrique concentré (A. Carnot).

B. On peut, comme pour les oxydes de fer, produire simultanément les deux effets de réduction et de dissolution, au moyen de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique concentré agissant sur la poudre minérale (Damour).

La liqueur et la partie insoluble sont ensuite soumises à l'examen qualitatif ordinaire.

Oxyde d'étain. — L'oxyde d'étain calciné ou la cassitérite donne sur le charbon, à la flamme intérieure, avec le carbonate de sodium ou le cyanure de potassium, un grain métallique blanc, ductile, sur lequel on peut mettre en évidence les caractères de l'étain.

On peut le rendre attaquable par fusion avec un mélange de carbonate de sodium et de charbon et reprendre ensuite par l'eau; mais la présence de silice ou de silicate en forte

proportion peut rendre difficile la séparation et la caractérisation de faibles quantités d'étain dans la liqueur.

On réussit plus sûrement à séparer l'étain des silicates insolubles, après le traitement déjà fait par l'eau régale, en plaçant la poudre dans un tube ou dans un creuset de Rose, faisant passer un courant d'hydrogène sec et chauffant lentement et peu à peu jusqu'au rouge vif, puis reprenant par l'acide chlorhydrique, qui dissout l'étain et le fer à l'état de protochlorures.

Alumine. — L'alumine calcinée ou l'alumine anhydre naturelle (corindon, émeri) est insoluble dans les acides. Elle est aussi infusible et forme sur le charbon une masse blanche, qui, après avoir été humectée d'azotate de cobalt, se colore en bleu par calcination nouvelle; il en est de même des phosphates et silicates d'aluminium.

La désagrégation se fait par fusion avec le carbonate de sodium et reprise par l'eau, qui laisse insolubles les carbonates et oxydes métalliques. Elle peut se faire aussi par fusion avec la potasse caustique au creuset d'argent; en reprenant par l'eau, on laisse insolubles les oxydes métalliques et on dissout l'alumine en combinaison avec l'alcali.

Oxyde de chrome. — Cet oxyde est inattaquable par les acides après une forte calcination, il en est de même du minerai naturel, qu'on nomme le fer chromé.

Le chrome se reconnaît au chalumeau par la coloration verte qu'il donne aux perles de borax et de sel de phosphore, surtout au feu de réduction après refroidissement et, parce qu'il forme, par fusion avec le carbonate de sodium, une masse jaune à la flamme oxydante, une masse opaque et verte à froid à la flamme réductive.

L'oxyde est très bien désagrégé par fusion directe avec 4 parties de carbonate de sodium et un peu de nitre, suivie d'une reprise par l'eau, qui dissout le chromate alcalin et laisse insolubles des carbonates et oxydes étrangers.

Pour le fer chromé, la désagrégation peut se faire de la même façon. On arrive plus sûrement en commençant par une fusion au creuset de platine avec 6 à 8 parties de bisulfate de potassium, terminant à température assez élevée pour chasser l'excès d'acide sulfurique et fondant de nouveau après addition de 4 parties de carbonate de sodium. On continue de même en dissolvant par l'eau le chromate alcalin.

Tungstates, titanates, tantalates, niobates. — Le tungstène, le niobium, le tantale et le titane se caractérisent, au chalumeau, au moyen du sel de phosphore, qui donne : une perle incolore à la flamme d'oxydation; une perle bleue ou violette au feu de réduction; la perle est rouge au feu de réduction, s'il y a du fer en même temps que l'un de ces éléments.

Le meilleur procédé de désagrégation consiste dans la fusion avec 6 ou 8 parties de bisulfate de potassium sans chercher à décomposer l'excès de réactif. On reprend ensuite par l'eau froide et on sépare le liquide du résidu, qui contient la silice et peut-être des sulfates insolubles.

Le liquide, acidifié par l'acide chlorhydrique, prend, au contact du zinc métallique, une coloration bleue, due à la réduction de l'un des acides (tungstique, titanique, tantalique ou niobique). Les teintes varient ensuite, suivant la nature de ces acides (voir pages 261-265).

Chlorure, bromure, iodure, cyanure d'argent. — On sait, en général, d'après la façon dont ils ont été produits, que l'on a affaire à l'un de ces composés insolubles de l'argent. Cependant, à défaut d'indications préalables, on reconnaîtrait facilement la présence de l'argent en fondant la matière avec du carbonate de sodium sur du charbon et constatant la formation d'un grain d'argent, sous forme de métal blanc, sans enduit.

La désagrégation peut se faire par un procédé analogue, en mêlant les sels insolubles avec du carbonate de sodium et chauffant dans un creuset de porcelaine jusqu'à fusion. En

reprenant par l'eau, on laisse l'argent métallique et on dissout les sels alcalins, dans lesquels on peut reconnaître la nature de l'halogène.

On peut aussi décomposer les sels par voie humide au moyen de l'acide sulfurique étendu et du zinc métallique; l'argent est isolé, en même temps qu'il se produit de l'acide chlorhydrique, etc., dont on pourra constater la nature dans la dissolution acide (page 292).

On peut souvent aussi transformer les sels insolubles d'argent par le zinc et l'ammoniaque; l'argent métallique se dépose et l'halogène peut être cherché dans la dissolution (page 292).

Ferrocyanures, ferricyanures et autres combinaisons insolubles du cyanogène avec les métaux. — Les ferro- et ferricyanures métalliques se reconnaissent aisément, en général, parce que l'ébullition avec l'acide chlorhydrique les transforme en produits bleus ou verts.

Les diverses combinaisons métalliques insolubles du cyanogène, chauffées au rouge dans le tube fermé, dégagent presque toujours du cyanogène, plus rarement de l'azote seulement; elles laissent un résidu de métal et de charbon, combinés ou à l'état de mélange. Les composés hydratés donnent, comme produits gazeux, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque.

La désagrégation se fait simplement par ébullition avec une lessive concentrée d'alcali caustique, et, après quelques minutes, addition de carbonate de sodium; on fait encore bouillir quelque temps, puis on filtre.

Le résidu insoluble peut contenir des oxydes métalliques ou d'autres substances insolubles, comme les matières qui ont été étudiées précédemment. Il sera donc examiné de la même façon. Il ne renferme plus de cyanogène, à moins que ce ne soit à l'état de cyanure d'argent.

La dissolution alcaline peut contenir, avec le cyanogène ou ses combinaisons métalliques, des oxydes solubles dans les alcalis et peut-être des acides provenant de la décomposition

d'autres sels insolubles par ébullition avec l'alcali et le carbonate alcalin.

On se débarrasse d'une partie des oxydes solubles dans l'alcali, en ajoutant du sulfure d'ammonium et chauffant pour précipiter les sulfures de cuivre, de plomb et de zinc, que l'on séparera en suivant la marche générale indiquée plus loin (Voy. p. 249).

La solution filtrée est étendue d'eau et rendue chlorhydrique, ce qui peut déterminer la précipitation de sulfure de mercure et des sulfures de métaux du premier groupe (Voy. p. 240).

Sur différentes parties du liquide débarrassé des sulfures on fera les essais suivants :

A. Une portion du liquide sera fortement concentrée, puis additionnée d'un excès d'acide sulfurique, dont on chassera la plus grande partie par évaporation. On reprendra par l'eau après refroidissement et l'on cherchera dans la solution le fer, le cobalt, le manganèse, le chrome et l'aluminium (Voy. p. 239, 254 et 258), qui auraient échappé à la précipitation par le sulfure d'ammonium.

B. Une petite portion sera additionnée de chlorure de baryum pour caractériser l'acide sulfurique.

C. Une autre partie recevra quelques gouttes de perchlorure de fer, qui provoquent un dépôt bleu, s'il y a du ferrocyanure. Il faut remarquer d'ailleurs qu'une certaine quantité de ferricyanure a pu se trouver transformée en ferrocyanure, soit par l'action de l'acide sulfhydrique provenant de la décomposition du sulfure d'ammonium, soit par celle d'un protoxyde contenu dans le mélange insoluble (FeO, CoO, NiO, MnO, PbO, etc.), et passant à l'état de peroxyde pendant la désagrégation.

D. Si l'on ajoute de même quelques gouttes de sulfate ferreux tout récemment préparé, un précipité bleu indiquera la présence du ferricyanogène.

E. Le cobalticyanogène se reconnaîtrait aux précipités blancs qu'il forme avec les sels de zinc et de manganèse ou bien au précipité verdâtre donné par le nickel. Mais, pour plus de

sûreté, il faudrait soumettre l'un des précipités, celui de zinc par exemple, à un essai au chalumeau et constater la coloration obtenue avec la perle de borax.

Les composés ferrocyanurés insolubles retiennent souvent des ferrocyanures alcalins, dont on devra rechercher les bases en décomposant le mélange initial par une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique pur et concentré. On évaporera à sec et l'on reprendra par de l'acide chlorhydrique étendu. La solution contiendra ainsi tous les métaux débarrassés du cyanogène; elle permettra leur caractérisation successive par l'emploi de la méthode générale (Voy. p. 239).

Le cas d'un mélange complexe de ferro- et de ferricyanures différents ne se rencontre presque jamais; l'étude du composé cyanuré n'exigera donc, la plupart du temps, que la recherche de la base par la méthode générale, après décomposition par l'acide sulfurique, comme il vient d'être dit. La couleur de la masse permettra, d'ailleurs, de préciser si l'on a affaire à un ferro- ou à un ferricyanure.

L'aluminium, l'antimoine, l'argent, le bismuth, l'étain, le gallium, l'indium, le mercure, le plomb, l'yttrium et le zinc ont leur ferrocyanure blanc.

Le ferricyanure d'argent est rouge brun; celui de bismuth, jaune; celui de manganèse est brun; celui de mercure, rouge brun; celui de thallium, jaune; celui de zinc, jaune sale (soluble dans HCl).

Les ferrocyanures de cuivre et d'uranium sont rouge brun; le ferricyanure de cuivre est jaune verdâtre.

Les ferrocyanures de cobalt, de nickel, d'or et de vanadium sont verts; le ferricyanure de cobalt est rouge brun; celui de nickel, jaune brun.

On peut considérer comme étant bleus, en général, le ferrocyanure ferrique et le ferrocyanure ferreux; le premier l'est au moment même de sa formation; quant au second, il est d'abord blanc, mais il bleuit avec le temps. Le ferricyanure ferreux est également bleu; il peut, d'ailleurs, se reconnaître

à ce qu'il est presque inattaquable par l'eau de baryte à froid, tandis que le ferrocyanure ferrique est rapidement décomposé par ce réactif avec dépôt d'oxyde ferrique.

---

§ 13.

EXAMEN DES DIFFÉRENTES DISSOLUTIONS

Les opérations précédentes, dont le principal objet était de faire passer les éléments des substances à analyser dans des dissolutions, par voie directe ou indirecte, ont pu fournir quatre sortes de liqueurs :

1° Solution aqueuse (dont la réaction peut être neutre, acide ou basique);

2° Solution azotique;

3° Solution chlorhydrique ou régale;

4° Solution alcaline.

Mais on peut encore avoir à examiner d'autres liquides provenant d'opérations industrielles ou de recherches de laboratoire et présentant une composition différente, par exemple :

5° Solution ammoniacale (de certains chlorures ou oxydes);

6° Solution de sulfures dans les alcalis ou l'ammoniaque, dans les sulfures alcalins ou le sulfure d'ammonium;

7° Solution de cyanures métalliques dans des cyanures alcalins;

8° Solution d'un gaz dans l'eau;

9° Substance liquide par elle-même.

Nous écarterons tout d'abord la dernière catégorie de substances (n° 9) qui est de nature exceptionnelle et qu'il n'y a pas lieu de chercher à faire rentrer dans la série systématique des recherches.

Nous nous bornerons à citer quelques-unes des principales matières qui sont liquides, sans intervention de l'eau, à la température ordinaire : le mercure, les hydrocarbures tels que les huiles et essences minérales, le brome, le sulfure de carbone, le bichlorure d'étain, l'acide cyanhydrique, l'acide azotique, l'acide sulfurique monohydraté, etc.

La catégorie précédente (n° 8) rentrerait aisément dans le cadre général; mais les recherches sont assez simples pour pour pouvoir être abordées directement, après avoir constaté que l'évaporation ne laisse aucun résidu.

SOLUTIONS VOLATILES

Les dissolutions d'éléments gazeux peuvent contenir : *ammoniaque, acide carbonique, acide sulfureux, acide sulfhydrique, acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique.*

Ces éléments se reconnaissent aisément aux caractères suivants :

AzH^3, action basique sur le papier de tournesol rougi; odeur spéciale; fumées blanches si l'on chauffe au voisinage d'une baguette trempée dans l'acide acétique; précipité brun immédiat par le réactif de Nessler;

CO^2, trouble blanc dans l'eau de chaux ou de baryte, disparaissant lorsqu'on acidifie par l'acide azotique ou chlorhydrique;

SO^2, décolore le papier de tournesol, reconnaisable à son odeur, décolore une solution de permanganate de potassium ou d'iode; donne ensuite avec le chlorure de baryum un précipité blanc que les acides ne font pas disparaître;

H^2S, facilement reconnaissable à son odeur, décolore une solution d'iode ou l'iodure bleu d'amidon, noircit un papier

sensible à l'acétate ou à l'hydrate de plomb, précipite en noir l'azotate d'argent;

HCl, réaction acide au papier de tournesol bleu; précipité blanc, grumeleux, par l'azotate d'argent; le précipité se rassemble par agitation vive, se dissout aisément par l'ammoniaque, se reproduit quand on sature l'alcali par l'acide azotique, change peu à peu de couleur à la lumière en prenant des teintes rosées, violacées, puis grises et noires.

HBr, acidité au tournesol; l'azotate d'argent donne un précipité blanc légèrement jaunâtre, insoluble dans l'acide azotique, soluble dans l'ammoniaque, mais beaucoup moins que le chlorure; le bromure d'argent se colore peu à peu en gris à la lumière, sans passer par les teintes violacées comme le chlorure.

L'addition de quelques gouttes d'eau de chlore produit une coloration jaune rougeâtre par suite de la mise en liberté de brome, qu'on peut concentrer par agitation avec un petit volume d'éther, de manière à obtenir une coloration beaucoup plus marquée.

HI, acidité au tournesol; l'azotate d'argent produit un précipité jaune serin, qui noircit lentement à la lumière sans prendre de teintes violacées; le précipité encore frais et jaune n'est pas sensiblement dissous par l'ammoniaque, mais devient blanc à son contact. L'acide iodhydrique donne, avec l'azotate ou le chlorure de palladium, un précipité noir, insoluble dans l'acide azotique froid et dans les chlorures.

En ajoutant un peu d'acide azotique ou très peu de chlore, on met en liberté de l'iode, qu'on peut concentrer par agitation dans une petite quantité de sulfure de carbone ou de chloroforme, liquides qui prennent alors une coloration violette caractéristique. La mise en liberté d'un peu d'iode par le même moyen peut être facilement mise en évidence par l'addition d'un peu d'empois d'amidon, qui prend une coloration d'un bleu intense.

HFl, acidité au tournesol; aucun précipité par l'azotate d'argent; le chlorure de baryum donne un précipité blanc,

soluble dans l'acide azotique. Action caractéristique sur la silice et les silicates : le verre est attaqué dans tous les points non protégés par un enduit de cire ou de gomme laque.

HCy = HCAz, odeur caractéristique d'amandes amères ou de kirsch. Précipité blanc avec le nitrate d'argent; ce précipité, qui reste blanc à la lumière, est facilement soluble dans l'ammoniaque et l'hyposulfite de sodium, comme les précédents; il est soluble dans le cyanure de potassium. Si l'on ajoute une solution de soude, puis du sulfate ferreux, et qu'après avoir chauffé doucement on verse du chlorure ferrique et de l'acide chlorhydrique, on a un précipité bleu très caractéristique (bleu de Prusse).

SOLUTIONS NEUTRES OU ALCALINES

Abordons maintenant l'examen des diverses solutions que nous avons définies plus haut, comme pouvant résulter de la dissolution par l'eau, par les alcalis ou par les acides, soit directement, soit après désagrégation des substances primitives.

On ramènera tous les cas à celui des solutions acides en ajoutant aux solutions neutres ou alcalines une suffisante quantité d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique étendu. On préférera l'acide azotique, si l'on a lieu de penser que la liqueur renferme des sels d'argent ou de plomb ou un sel mercureux, afin d'éviter, au début, la précipitation des chlorures de ces métaux en même temps que celle d'autres substances. Dans les autres cas, en général, on se servira d'acide chlorhydrique pour neutraliser et acidifier la solution.

Il peut se produire, dans cette première opération, un dégagement de gaz (que l'on déterminera d'après les observations précédentes), un précipité et une dissolution qu'il y aura lieu d'examiner.

Suivant la nature de la liqueur, les précipités peuvent être :

Du *soufre*, provenant de la décomposition de persulfures alcalins ou alcalino-terreux (généralement accompagné d'hy-

drogène sulfuré), ou de la décomposition d'hyposulfites (avec dégagement d'anhydride sulfureux). Le précipité, d'apparence laiteuse, se rassemble par la chaleur; filtré et lavé, il se reconnaît à sa combustion avec flamme bleue et odeur sulfureuse; au besoin on recourrait à la fusion avec la soude et le charbon pour former un sulfure alcalin tachant en noir une lame d'argent;

Du *sulfure d'arsenic*, *d'antimoine* ou *d'étain*, résultant de la décomposition de sulfosels correspondants accompagnée d'un dégagement d'hydrogène sulfuré. La couleur jaune ou orangée fait reconnaître les deux premiers sulfures, s'ils sont isolés; dans le cas d'un mélange tous les trois seront mis en évidence par les essais indiqués plus loin (p. 241);

De la *silice*, produite par la décomposition de silicates alcalins; le précipité est gélatineux, sensiblement soluble dans l'acide en excès; on l'isole par évaporation à sec et reprise par une nouvelle quantité d'acide. Le résidu final peut être essayé dans la perle de phosphore;

Un excès très faible d'acide pourrait aussi laisser insoluble un peu d'*alumine*, d'*acide arsénieux*, d'*acide antimonique* ou d'*acide borique;* mais le dépôt formé disparaîtrait sous l'influence d'une plus grande quantité d'acide et d'eau. Il pourrait aussi se produire, lorsqu'on acidifie une liqueur alcaline, précipitation partielle d'acide *molybdique*, d'acide *tungstique*, d'acide *niobique*, *tantalique* ou *titanique ;*

Du *chlorure* ou du *cyanure d'argent*, si la solution était ammoniacale, se précipite quand on sature par l'acide azotique ou par l'acide chlorhydrique. Divers *cyanures métalliques*, en dissolution dans le cyanure de potassium, seraient également précipités par l'action de l'acide en même temps qu'il y aurait dégagement d'acide cyanhydrique ; on reconnaîtrait les métaux par fusion avec de la soude sur le charbon et traitement ultérieur du résidu ;

Du *chlorure de plomb* ou du *chlorure mercureux* se déposent, si l'on a fait agir l'acide chlorhydrique sur une dissolution d'azotate ou d'acétate. Il peut aussi y avoir production de *sul-*

fate de plomb insoluble, si l'on décompose par l'acide minéral une dissolution de ce sel dans le tartrate d'ammonium. On pourra aisément reconnaître les caractères spéciaux de ces composés.

En cas de précipité complexe, on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, en chauffant, de manière à décomposer les sulfures ou cyanures existants; on évapore à sec pour isoler la silice et, reprenant par l'acide, on a une dissolution chlorhydrique, que l'on traite comme il sera dit plus loin.

---

§ 14.

RECHERCHE DES MÉTAUX DANS UNE SOLUTION

AZOTIQUE OU CHLORHYDRIQUE

On est arrivé, soit directement, soit à la suite des premières opérations, à une solution acide, chlorhydrique ou azotique des métaux à déterminer. On peut aller plus loin et ramener tout à un cas unique, en versant dans la liqueur un peu d'acide chlorhydrique.

S'il se fait un précipité, ce peut être du chlorure d'argent $AgCl$, du chlorure mercureux Hg^2Cl^2, du chlorure de plomb $PbCl^2$, du chlorure thalleux $TlCl$, ou de l'oxychlorure de bismuth $BiOCl$. Les deux premiers seraient complets; les deux derniers seront d'autant plus incomplets que la liqueur sera plus acide.

On laisse déposer, on filtre et on traite la liqueur filtrée, comme il sera dit tout à l'heure (page 231).

Le dépôt insoluble est lavé à plusieurs reprises avec un peu d'eau froide, puis on porte à l'ébullition avec une nouvelle quantité d'eau.

Le chlorure de plomb et celui de thallium se dissolvent. On peut reconnaître sûrement le thallium au spectroscope (page 141) ou, moins bien, avec le chlorure de platine qui donne un précipité jaune par formation d'un sel double. Le plomb peut être isolé par l'addition d'un peu d'acide sulfurique, qui forme un précipité blanc ($PbSO^4$), ou de chromate de potassium, qui donne un précipité jaune ($PbCrO^4$) dans la liqueur presque neutralisée.

En traitant le résidu par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré, à froid, et ensuite un peu d'alcool absolu, on dissout le chlorure de bismuth $BiCl^3$, qui, versé dans de l'eau, donne un nouveau trouble blanc ($BiOCl$).

En faisant agir de l'ammoniaque sur le résidu, on dissout le chlorure d'argent qu'on peut étendre d'eau et filtrer. Saturant alors la liqueur par de l'acide azotique, on reproduit le précipité blanc ($AgCl$).

Le chlorure mercureux, décomposé par l'ammoniaque, est devenu noir et reste sur le filtre, où on peut reconnaître les propriétés du mercure.

Si la liqueur faiblement azotique n'a pas été troublée par l'addition d'acide chlorhydrique, elle ne contient pas les sels énumérés ci-dessus; on la soumet au même traitement que les solutions chlorhydriques, dont il va être question.

Nous n'avons plus à considérer ici qu'une seule espèce de solution, à savoir : une solution chlorhydrique (1). C'est à cette solution que l'on appliquera successivement les réactifs généraux qui permettent de classer les métaux en groupes distincts et, ensuite, dans chaque groupe, les réactifs spéciaux qui les différencient et les caractérisent.

(1) Nous supposerons que l'on ait toujours eu la précaution d'éliminer la *silice* par évaporation à sec et reprise par le même acide, afin d'éviter dans la suite des complications inutiles.

De chacun de ces réactifs il faudra n'employer qu'une quantité modérée, mais cependant suffisante pour obtenir le dépôt complet des métaux qui peuvent être précipités. A cet effet, il conviendra de vérifier chaque fois, après séparation du précipité sur un filtre, si le même réactif ne produit plus aucun trouble dans la liqueur filtrée; en cas de trouble nouveau, il faudrait remettre du réactif jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produisît plus aucun effet.

Le précipité retenu sur le filtre doit être bien lavé, afin qu'il ne reste pas de trace appréciable de la liqueur filtrée. Le lavage doit être prolongé jusqu'à ce qu'en évaporant quelques gouttes du liquide sur la lame de platine, on n'aperçoive plus aucun résidu.

Pour ne pas avoir, pour l'application des derniers réactifs, de solutions trop étendues, on n'emploiera que les premières liqueurs filtrées ou, tout au plus, les premières eaux de lavage, mais non pas les dernières, qui ne doivent renfermer qu'une quantité de matière saline tout à fait négligeable.

Les réactifs généraux qui servent à former les groupes principaux, sont les suivants :

1° L'*hydrogène sulfuré*, qu'on fait agir sur une solution légèrement chlorhydrique ;

2° Le *sulfure d'ammonium* ou *de sodium*, employé soit sur le précipité formé par l'hydrogène sulfuré, soit sur la solution rendue neutre ou ammoniacale; on peut aussi le faire agir en présence de citrate d'ammonium;

3° Le *carbonate* ou l'*oxalate d'ammonium*, en présence de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque.

Nous allons indiquer la façon dont ces réactifs doivent être employés et les renseignements qu'ils fournissent pour distinguer entre eux les divers groupes de métaux.

Au début, la solution doit être faiblement acide; on y arrive soit par évaporation ménagée, soit par neutralisation progressive par l'ammoniaque.

On fait arriver dans la liqueur, contenue dans une petite fiole, un courant régulier d'hydrogène sulfuré, que l'on conti-

nue jusqu'à ce que le liquide soit saturé et conserve une odeur très marquée, même après agitation. On reconnaît aussi que la liqueur est saturée à ce que le doigt appliqué sur le col de la fiole n'y adhère plus par suite de l'absorption du gaz, et à ce qu'une portion limpide de la liqueur n'éprouve plus aucun effet, lorsqu'on la soumet de nouveau à l'hydrogène sulfuré, soit à froid, soit à chaud.

En présence des substances capables de le décomposer, l'hydrogène sulfuré produit un précipité blanc laiteux de soufre; il peut aussi se faire, par suite de réduction des sels dissous, un changement de coloration du liquide.

L'acide sulfureux donne lieu à un précipité de soufre :

$$SO^2 + 2H^2S = 2H^2O + 3S.$$

Les acides azotique, azoteux, chlorique, iodique et aussi le chlore, le brome, l'iode produisent un effet semblable ; les derniers sont, en outre, décolorés.

Les sels ferriques se réduisent en donnant un précipité de soufre et forment des solutions ferreuses vertes ou incolores.

$$Fe^2O^3 + H^2S = 2FeO + H^2O + S.$$

Les chromates sont également réduits et la liqueur passe du jaune rougeâtre au vert :

$$2CrO^3 + 3H^2S = Cr^2O^3 + 3H^2O + 3S.$$

Les permanganates violets sont décolorés :

$$Mn^2O^7 + 5H^2S = 2MnO + 5H^2O + 5S.$$

Si l'on soupçonne l'existence d'acide arsénique, dont la réduction à froid serait extrêmement longue, il convient de chauffer vers 80° la liqueur acide, en même temps que l'on y conduit le courant d'hydrogène sulfuré.

Ce réactif détermine la précipitation d'un assez grand nombre de métaux, sous la forme de sulfures, dont la coloration est caractéristique pour quelques-uns, lorsqu'ils sont isolés. Ils peuvent encore être reconnus quelquefois, lorsqu'ils ne sont que deux ou trois de couleurs et de propriétés physiques assez différentes; mais, dans un précipité plus complexe, ils ne seraient pas reconnaissables.

La précipitation est plus ou moins lente et difficile; celle des métaux qui accompagnent le platine, n'arrive à être complète, que si l'on peut faire passer le courant d'hydrogène sulfuré longtemps, en même temps que l'on fait chauffer le liquide.

Quand on s'est assuré que la précipitation est aussi complète que possible, on filtre et on lave bien le précipité.

On a une solution, que l'on examinera plus loin (page 236), et un précipité de sulfures, que l'on fait digérer avec du sulfure d'ammonium, en général, ou, de préférence, du sulfure de sodium, si l'on a lieu de croire à la présence du cuivre. Les sulfacides sont dissous et les sulfures basiques restent insolubles sur le filtre. On lave avec soin le précipité restant et on réunit les liqueurs contenant les sulfacides.

PREMIER GROUPE

Métaux qui sont précipités par l'hydrogène sulfuré et dont les sulfures sont solubles dans le sulfure d'ammonium :

	Couleur du sulfure précipité par H^2S.
Arsenic	jaune.
Antimoine	orange.
Étain { composés stanneux	brun.
Étain { composés stanniques	jaune sale.
Germanium	blanc.
Molybdène	brun foncé.
Sélénium	orange.
Tellure	noir.
Or (sulfure difficilement soluble)	brun noir.
Platine id.	brun noir.
Iridium id.	brun noir.

DEUXIÈME GROUPE

Métaux précipités par l'hydrogène sulfuré à l'état de sulfures insolubles dans le sulfure d'ammonium :

	Couleur du sulfure.
Argent	noir.
Mercure	noir.
Plomb	noir.
Bismuth	brun foncé.
Cuivre	noir ou brun noir.
Cadmium	jaune orangé.
Zinc (partiellement)	blanc.
Palladium	noir ou brun noir.
Osmium	noir ou brun noir.
Rhodium	noir ou brun noir.
Ruthénium	noir ou brun noir.

Nota. — Le sulfure de cuivre est un peu soluble dans le sulfure d'ammonium et surtout dans le réactif concentré, coloré en jaune; il l'est davantage encore en présence de certains sulfacides (arsenic, antimoine, étain, molybdène ....); il est plus insoluble avec le sulfure de sodium, sans que l'on puisse toujours compter sur une séparation nette, du moins lorsqu'il y a du molybdène.

Le sulfure de mercure est soluble dans le sulfure de sodium; ce réactif ne devra donc pas être employé lorsqu'on soupçonnera la présence du mercure.

Dans le cas où il y aurait à la fois du mercure et du cuivre, il faudrait se servir de sulfure d'ammonium.

Le sulfure de platine se dissout aisément dans le sulfure d'ammonium, en présence d'une quantité notable de sulfure d'arsenic, d'antimoine, d'étain ou d'or, mais très peu dans le polysulfure et surtout dans le monosulfure d'ammonium en l'absence des autres sulfosels. Il peut donc rester du platine avec les sulfures insolubles du deuxième groupe.

TROISIÈME GROUPE

La solution faiblement chlorhydrique, séparée du précipité de sulfures formé par l'hydrogène sulfuré, est neutralisée par l'ammoniaque exempte de carbonate, puis additionnée de sulfure d'ammonium sursaturé par l'hydrogène sulfuré.

Ces réactifs peuvent déterminer la précipitation de sulfures métalliques, d'hydrates des métaux terreux, parfois même de phosphates alcalino-terreux.

En filtrant, on sépare ce précipité complexe de la dissolution qui peut renfermer, avec la totalité des alcalis, tout ou partie des terres alcalines et, en outre, des sulfosels de tungstène et de vanadium.

Il pourrait y avoir aussi des traces de nickel et d'uranium, bien que l'emploi du sulfure d'ammonium sursaturé et d'ammoniaque exempte de carbonate rende à peu près complète la précipitation de ces deux métaux. Leur présence serait alors accusée par une coloration bleu noir de la liqueur.

Cette dissolution est décomposée par l'acide chlorhydrique en très faible excès. Il se fait un précipité, qui peut contenir, avec du soufre libre, des sulfures de tungstène (TuS^3) et de vanadyle ($Va^2O^2S^3$).

Nous formons de ces métaux un groupe particulier :

Métaux qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, ni par le sulfure d'ammonium, mais dont les sulfures s'isolent lors de la décomposition des sulfosels par l'acide chlorhydrique :

Tungstène	sulfure brun noir.
Vanadium	sulfure brun.

QUATRIÈME GROUPE

Le précipité complexe de sulfures, d'hydrates et de phosphates produit par la neutralisation de la liqueur acide et

l'addition de sulfure d'ammonium, saturé d'hydrogène sulfuré, est reçu sur un filtre et lavé à l'eau sulfhydrique, puis mis en digestion dans une solution neutre de citrate d'ammonium avec un peu d'acide sulfhydrique (il convient d'éviter l'ammoniaque libre et surtout le carbonate d'ammonium, qui pourraient faciliter l'oxydation de quelques sulfures et dissoudre en partie l'uranium).

Cette liqueur dissout les hydrates terreux, ainsi que les phosphates, et ne laisse insolubles que les sulfures, dont les métaux constitueront notre quatrième groupe.

Fer	**sulfure**	**noir.**
Manganèse.	**—**	**jaune rosé.**
Cobalt.	**—**	**noir.**
Nickel	**—**	**noir.**
Zinc	**—**	**blanc.**
Indium.	**—**	**jaune.**
Thallium.	**—**	**noir.**
Uranium.	**—**	**brun noir.**

CINQUIÈME GROUPE

La dissolution de citrate d'ammonium contient les hydrates des *métaux terreux*, que nous réunirons dans le cinquième groupe, et peut-être des phosphates terreux et alcalino-terreux, que l'on pourra éliminer, comme il sera dit plus loin.

Dans le plus grand nombre des cas, on ne trouvera qu'un très petit nombre de métaux terreux : l'aluminium, qui est de beaucoup le plus commun; le chrome et le titane, qui le sont beaucoup moins. Les autres métaux de ce groupe ne se rencontrent guère que dans des minéraux exceptionnels, dont les gîtes sont très localisés, ou bien en proportions minimes dans des minerais un peu plus répandus. Aussi, désigne-t-on leurs oxydes sous le nom de *terres rares*. Nous réunissons, dans la liste suivante, ceux qui ont été caractérisés le plus nettement, en laissant de côté quelques métaux dont l'exis-

tence ou les propriétés chimiques sont encore imparfaitement établies.

Aluminium.	**Zirconium.**
Chrome.	**Thorium.**
Titane.	**Yttrium.**
Tantale.	**Cérium.**
Niobium.	**Didyme.**
Glucinium.	**Lanthane.**
Gallium.	

SIXIÈME GROUPE

La dissolution chlorhydrique qui a été séparée du précipité de sulfures de tungstène et de vanadyle est chauffée jusqu'à disparition de toute odeur d'hydrogène sulfuré; on y ajoute alors de l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium et on porte vers 70°, de manière à décomposer les bicarbonates. On précipite ainsi les carbonates neutres des *métaux alcalino-terreux* proprement dits (baryum, strontium, calcium), qui sont insolubles en présence du chlorure d'ammonium contenu dans la liqueur.

Métaux précipités par le carbonate en présence de chlorure d'ammonium :

Baryum.	**Strontium.**	**Calcium.**

SEPTIÈME GROUPE

Les métaux qui n'ont été précipités par aucun des réactifs précédents forment un septième groupe composé du magnésium et des *métaux alcalins*.

Magnésium.	**Potassium.**
Lithium.	**Rubidium.**
Sodium.	**Cæsium.**

Nous résumerons en quelques mots, dans le tableau suivant, les réactions sur lesquelles sont établis les groupes principaux.

Nous nous occuperons ensuite des opérations à effectuer sur les solutions et les précipités successifs, en vue de la recherche des éléments de chaque groupe.

RÉPARTITION DES MÉTAUX EN SEPT GROUPES

La solution faiblement acide est soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. On examinera successivement le précipité produit (A) et la solution (B). Le précipité (A) est traité par le sulfure d'ammonium.	Arsenic. Antimoine. Étain. Germanium. Molybdène. Sélénium. Tellure.	1er groupe.
La dissolution de sulfosels peut contenir	Or. Platine. Iridium.	
Restent insolubles les sulfures de.	Argent. Mercure. Plomb. Bismuth. Cuivre. Cadmium. Palladium. Osmium. Rhodium. Ruthénium.	2e groupe.
La solution (B) est neutralisée par l'ammoniaque; on y ajoute du sulfure d'ammonium, qui forme un précipité (C). La dissolution restante, décomposée par l'acide chlorhydrique, donne une dissolution (D) et un précipité de sulfures	Tungstène. Vanadium.	3e groupe.
Le précipité (C) est mis en digestion dans du citrate d'ammonium; restent insolubles les sulfures de	Fer. Manganèse. Cobalt. Nickel. Zinc. Indium. Thallium. Uranium.	4e groupe.
Les hydrates compris dans le précité (C) ont été dissous par le citrate; ils peuvent se rapporter aux métaux terreux suivants.	Aluminium. Chrome. Titane. Tantale. Niobium. Glucinium. Gallium. Zirconium. Thorium. Yttrium. Cérium. Didyme. Lanthane,	5e groupe.
La solution (D) contenant du chlorure d'ammonium est traitée par le carbonate. Il se fait un précipité (E).	Baryum. Strontium. Calcium.	6e groupe.
La dissolution restante (F) peut encore contenir	Magnésium. Lithium. Sodium. Potassium. Rubidium. Cæsium.	7e groupe.

SUBDIVISION DE CHACUN DES GROUPES

PREMIER GROUPE

Nous avons vu que le précipité fourni par l'hydrogène sulfuré laissait dissoudre, dans le sulfure d'ammonium, les sulfacides diversement colorés de :

Arsenic.	**Iridium.**
Antimoine.	**Sélénium.**
Étain.	**Tellure.**
Or.	**Molybdène.**
Platine.	**Germanium.**

La dissolution des sulfosels est décomposée par l'acide chlorhydrique, que l'on ajoute peu à peu à froid jusqu'à ce que la liqueur soit nettement acide.

Après agitation vive, il se fait un dépôt de sulfures, qui est plus ou moins mêlé de soufre, suivant que le réactif employé pour la dissolution contenait plus ou moins de polysulfure.

Le précipité blanc laiteux de soufre, s'il n'est pas trop abondant, laisse distinguer la coloration du sulfacide précipité.

S'il est de teinte claire, variant entre le jaune, l'orange et le brun rouge, le précipité de sulfures ne renferme que de l'arsenic, de l'antimoine, de l'étain ou peut-être du sélénium. Il se produit une coloration brun rouge s'il y a un peu de cuivre. Le sulfure stanneux brun, formé par l'hydrogène sulfuré dans les sels stanneux, est transformé par le polysulfure d'ammonium en sulfure stannique, qui est précipité en jaune sale par l'acide chlorhydrique.

Occupons-nous d'abord du cas le plus ordinaire, où l'on n'a à prévoir que la présence de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain. Nous reviendrons ensuite sur les cas spéciaux où il peut y avoir d'autres éléments plus rares.

I. **Arsenic, antimoine, étain.** — Dans les cas ordinaires, on n'a à rechercher que l'arsenic, l'antimoine et l'étain. On peut y réussir par voie sèche ou par voie humide.

1re *Méthode* (voie sèche). — On mélange les sulfures desséchés avec du carbonate de sodium et du cyanure de potassium et on chauffe au chalumeau sur le charbon; une odeur alliacée fait reconnaître l'*arsenic;* un enduit blanc assez étendu caractérise l'*antimoine;* l'*étain* reste à l'état de grain métallique malléable, s'aplatissant sous le pilon, si l'on a chauffé assez longtemps pour volatiliser tout l'antimoine.

2e *Méthode* (voie humide). — On traite les sulfures, après décantation complète du liquide, par l'acide chlorhydrique concentré et on chauffe vers 60° à 70°. Le sulfure d'arsenic reste inattaqué, tandis que l'antimoine et l'étain passent dans la dissolution.

Le résidu, bien lavé à l'eau, se redissout facilement dans l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium et forme un nouveau précipité jaune lorsqu'on sursature par l'acide chlorhydrique (As^2S^3). Si l'on traite le sulfure par l'acide azotique fumant et chasse l'excès d'acide par évaporation, puis sursature par l'ammoniaque, on obtient, par mélange avec du chlorure d'ammonium et du sulfate de magnésium, un précipité cristallin blanc d'arséniate ammoniaco-magnésien, qui, séparé du liquide et lavé, se colore en brun rouge par l'azotate d'argent (AsO^4Ag^3).

Une petite partie de la solution chlorhydrique d'étain et antimoine est placée sur une lame ou dans un couvercle de platine; on y met un petit morceau de zinc, qui détermine, dès le début, la formation d'une tache noire adhérente au platine sur la surface mouillée. Cette tache est insoluble dans l'acide chlorhydrique, mais se dissout dans l'acide azotique chaud, après lavage soigné pour ne laisser aucune trace de chlore qui attaquerait le platine. La solution azotique obtenue présente les caractères des sels d'antimoine.

Si l'on a eu soin de décanter la liqueur et d'y remettre la lame de zinc, elle se couvre d'un dépôt métallique d'étain,

que l'on peut séparer à la main ou en faisant dissoudre le reste du zinc par un peu d'acide étendu.

Le précipité métallique, lavé, puis redissous dans l'acide chlorhydrique seul, donne une solution stanneuse, qui produit, avec quelques gouttes de bichlorure de mercure, un précipité blanc (Hg^2Cl^2) ou, avec un peu de chlorure d'or, un précipité pourpre (pourpre de Cassius).

La séparation de l'antimoine et de l'étain provenant du traitement des sulfures par l'acide chlorhydrique (voy. *supra*) peut aussi s'obtenir en précipitant d'abord les deux métaux ensemble par le zinc, lavant, puis traitant le dépôt métallique par l'acide chlorhydrique concentré. L'étain seul est dissous et sera caractérisé comme ci-dessus; l'antimoine restant sera dissous par l'eau régale faiblement azotique et précipité par l'hydrogène sulfuré avec la couleur orangée caractéristique.

3e *Méthode* (A. Carnot). — Les trois sulfures sont dissous par l'eau régale faiblement azotique ou par l'acide chlorhydrique avec un peu de chlorate de potassium. On filtre, on ajoute une quantité suffisante d'oxalate d'ammonium et on sature en grande partie par l'ammoniaque, sans former de précipité.

On chauffe la solution claire et on y verse de l'hyposulfite de sodium, qui, à l'ébullition, donne naissance à un précipité rouge vif de sulfure d'antimoine, mêlé de soufre. On continue jusqu'à ce qu'une nouvelle addition du réactif ne forme plus qu'un trouble blanc de soufre. S'il ne se fait aucun précipité, on remet un peu d'acide chlorhydrique étendu, et, au besoin, un peu d'hyposulfite, et on observe si le précipité formé par ébullition est blanc ou, s'il est jaune, tournant bientôt au rouge. Dans le premier cas, la précipitation de l'antimoine est complète; dans le second cas, il y a lieu de continuer jusqu'à ce qu'il ne se fasse plus qu'un précipité de soufre.

Le précipité est séparé sur un filtre; on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chauffe à l'ébullition pour chasser l'acide sulfureux, puis on introduit de l'hydrogène sulfuré. L'arsenic,

déjà réduit à l'état d'acide arsénieux, est aussitôt précipité en sulfure jaune, tandis que l'étain reste dans la solution.

On filtre, on sature par l'ammoniaque, on ajoute du sulfure d'ammonium et, après quelques minutes, on décompose par l'acide acétique, qui précipite le bisulfure d'étain mêlé de soufre. Comme sa coloration et son aspect ne sont pas très caractéristiques, on le recueille sur un filtre qu'on lave, et, après dessiccation, on le brûle dans une capsule de porcelaine, afin de vérifier s'il y a, en outre du soufre, qui brûle, un résidu fixe, insoluble, d'où on peut, au chalumeau, en chauffant avec du charbon et du cyanure alcalin, retirer un petit bouton d'étain métallique, blanc et ductile.

II. **Autres éléments avec les premiers.** — (a) *Traces de cuivre.* — Si la dissolution de sulfosels contient d'autres éléments que l'arsenic, l'antimoine et l'étain, on pourra les reconnaître de la manière suivante :

Dans le cas où il y aurait quelque peu de *cuivre* dissous par le sulfure d'ammonium, en opérant comme nous venons de le dire, on s'en apercevrait soit à la coloration brun rouge du précipité de sulfures, soit à la teinte rouge du dépôt métallique formé sous le zinc, lors de la précipitation de l'étain. La dissolution par l'acide chlorhydrique et une goutte d'acide azotique prendrait une coloration rouge lie de vin par le ferrocyanure de potassium.

(b) *Or, platine, iridium.* — Dans le cas, où il y aurait de l'*or*, du *platine*, de l'*iridium*, une proportion notable de ces métaux produirait une coloration jaune ou brune dans la solution chlorhydrique primitive. Les sulfosels obtenus par digestion suffisamment prolongée des sulfures avec le sulfure d'ammonium fournissent alors un précipité complexe, plus ou moins noir, qu'on grille et qu'on redissout ensuite par l'eau régale.

La solution est évaporée jusqu'à sec, et reprise par de l'eau et quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Sur une petite partie de la liqueur, on peut reconnaître une quantité minime

de platine, en versant dans la solution de l'iodure de potassium en excès, qui lui donne une coloration d'un brun rouge foncé.

Pour précipiter le platine dans le reste de la solution et continuer la recherche des autres métaux, on emploie le chlorure d'ammonium, qui forme un précipité cristallin jaune de chlorure double de platine et d'ammonium K^2PtCl^6 ; le précipité est jaune, s'il n'y a que du *platine;* il est plus ou moins orangé, s'il se dépose en même temps un peu de sel d'*iridium*.

On achève la précipitation du chlorure double d'iridium et d'ammonium K^2IrCl^6 en concentrant le liquide avec une nouvelle quantité de chlorure d'ammonium et ajoutant ensuite de l'alcool. Le dépôt est d'un rouge très foncé.

On pourrait, d'ailleurs, distinguer le platine et l'iridium en prenant le sel cristallin où ils se trouvent réunis à l'état de chlorures doubles, calcinant pour avoir les métaux libres et reprenant par de l'eau régale faible qui ne dissoudrait que le platine.

L'*or* se reconnaît en ajoutant de l'acide oxalique ou du sulfate ferreux (ou encore de l'acide sulfureux, s'il n'y a ni sélénium, ni tellure) qui forment un précipité brun d'or métallique. On peut aussi le caractériser en versant un peu de sel stanneux, ou mieux encore d'un mélange de sels stanneux et stannique (obtenu en ajoutant à la solution stanneuse quelques gouttes d'eau chlorée) qui donne naissance à un précipité ou à une coloration pourpre; mais il faut éviter l'emploi du sel d'étain, si l'on doit continuer l'examen du liquide.

Après avoir éliminé ces trois métaux, on pourra précipiter les autres éléments par l'hydrogène sulfuré et continuer, comme plus haut (page 241), la recherche de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain.

(*c*) *Sélénium, tellure.* — Si l'on a lieu de penser que le précipité de sulfure renferme du sélénium ou du tellure, on dissout ce précipité par l'acide chlorhydrique avec très peu d'acide azotique, on évapore pour chasser tous les composés

nitreux, on ajoute à la solution chlorhydrique de l'acide sulfureux ou du bisulfite de sodium, et on chauffe.

Le *sélénium* forme un précipité rouge qui devient noir par ébullition, il brûle à l'air avec flamme bleue, fumées blanches et odeur désagréable de raifort, il se dissout en vert par l'acide sulfurique concentré et redonne un précipité rouge par addition d'eau. Le *tellure* forme un précipité noir avec coloration bleue passagère de la liqueur; le précipité se dissout dans l'acide sulfurique concentré en le colorant en rouge; l'addition d'eau reforme un précipité vert noir. Il brûle sans odeur, avec flamme bleue et dépôt blanc.

Après filtration et expulsion de l'acide sulfureux, on peut continuer sur le liquide la recherche de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain.

(*d*) ***Molybdène***. — Le molybdène colore en brun rouge la dissolution des sulfosels dans le sulfure d'ammonium et en brun le précipité de sulfures. Après dissolution par l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide azotique, qu'on chasse ensuite par la chaleur, la dissolution molybdique se colore en bleu par l'introduction d'une lame de zinc et en rouge carmin, si l'on a ajouté du sulfocyanure de potassium dans la solution chlorhydrique. Dans ce dernier cas, agitant avec de l'éther et laissant rassembler, on le voit se colorer en rouge.

Il y a également coloration bleue, si l'on évapore avec de l'acide sulfurique concentré sur un fragment de porcelaine, et qu'après volatilisation et refroidissement, on souffle sur le résidu simplement desséché, mais non calciné.

L'hydrogène sulfuré produit, dans la solution acide, une coloration bleue et ensuite un précipité brun, qui est soluble dans le sulfure d'ammonium.

La solution azotique d'acide molybdique donne, par addition d'une très petite quantité de phosphate de sodium ou de calcium, une coloration jaune et, en chauffant doucement à 40 ou 50°, un précipité jaune cristallin; il est essentiel, pour le succès de cet essai, que l'acide molybdique soit en grand excès sur l'acide phosphorique.

(*e*) *Germanium*. — Le germanium, dont on sait la très grande rareté et que, par conséquent, on n'a lieu de chercher que dans des cas exceptionnels, se comporte à peu près comme l'antimoine en présence des différents réactifs. Il s'en distingue par le *précipité blanc* qu'il donne avec l'hydrogène sulfuré dans une solution *chlorhydrique assez fortement acide*. Ce précipité est soluble dans l'eau et ne se produit pas dans une solution très diluée. L'acide tartrique, permettant d'étendre de beaucoup d'eau ou de neutraliser presque une solution de germanium et d'antimoine, laisserait précipiter celui-ci seulement par l'hydrogène sulfuré. En évaporant, puis acidifiant par l'acide chlorhydrique, on pourrait ensuite précipiter le germanium par le même réactif.

2me *méthode de recherche*. — Nous supposerons qu'il puisse y avoir dans le précipité de sulfures provenant de la décomposition des sulfosels : arsenic, antimoine, étain, — or, platine iridium, — sélénium, tellure, molybdène.

Les sulfures sont complètement desséchés et introduits dans une boule de verre soudée entre un tube droit par lequel on fait arriver un courant de chlore bien sec et un tube recourbé qui se rend dans l'eau d'un petit ballon ; le courant gazeux est conduit, par une seconde tubulure, dans une cheminée d'où il est rejeté au dehors. La boule est chauffée par une lampe à alcool ou un bec Bunsen suffisamment éloigné.

Le chlore décompose les sulfures et donne des produits, les uns fixes, les autres volatils, que l'on examinera à part.

L'*or*, le *platine*, l'*iridium* restent dans la boule ; on les dissoudra par l'eau régale et on les distinguera comme il est dit plus haut (page 243).

L'arsenic, l'antimoine, l'étain et aussi le sélénium, le tellure, le molybdène sont transformés en chlorures volatils, qui se décomposent au contact de l'eau en formant une solution chlorhydrique d'acides au maximum d'oxydation.

En chauffant cette solution, on chasse le chlore et on produit une réduction partielle, que l'on complète ensuite par

l'acide sulfureux (gazeux ou dissous). On détermine ainsi la précipitation du *sélénium* et du *tellure*, qu'on peut aisément reconnaître.

Chassant l'acide sulfureux, puis mettant dans la liqueur froide une lame de zinc, on provoque le dépôt de l'*arsenic*, de l'*antimoine* et de l'*étain*, qui seront distingués et caractérisés comme nous l'avons vu (page 241).

Le *molybdène*, s'il y en a, sera reconnu à la coloration bleue produite dans la solution chlorhydrique par l'introduction de la lame de zinc.

3me *méthode*. — (Mêmes éléments à reconnaître.)

Les sulfures déssèchés sont mêlés avec du carbonate et de l'azotate de sodium en parties égales et fondus dans un creuset de porcelaine. On reprend par l'eau froide, on filtre et on lave le résidu avec un mélange de parties égales d'eau et d'alcool.

A. Le résidu insoluble dans ces conditions peut contenir: *or*, *platine* et *iridium* à l'état de poudre métallique noire, *bioxyde d'étain* blanc et un peu gélatineux, *antimoniate de sodium* blanc, pulvérulent (un peu soluble dans l'eau seule, sans alcool).

On le traite par de l'acide chlorhydrique concentré, puis on ajoute un peu d'eau et une lame de zinc qui détermine la précipitation de l'antimoine et de l'étain à côté des autres métaux déjà existants. On décante la liqueur et on lave le dépôt métallique.

On traite ce dépôt par l'acide chlorhydrique en chauffant à 100°, décantant et recommençant deux ou trois fois pour enlever tout l'étain. Il est seul en dissolution stanneuse et pourra être caractérisé par le bichlorure de mercure ou par le chlorure d'or.

La poudre métallique restante, bien lavée, est traitée dans une petite capsule de porcelaine par de l'acide azotique et de l'acide tartrique, de manière à dissoudre l'antimoine en laissant les trois autres métaux inattaqués. On reconnaîtra l'anti-

moine en ajoutant de l'eau à la solution et précipitant par l'acide sulfhydrique le sulfure orangé caractéristique.

L'or, le platine et l'iridium seront dissous par l'eau régale et précipités, comme il a été dit, par le chlorure d'ammonium et l'alcool, et ensuite par l'acide oxalique, l'acide sulfureux ou le chlorure stanneux.

B. La dissolution des sels fondus, par l'eau mêlée d'alcool, peut renfermer : *arséniate*, *séléniate*, *tellurate* et *molybdate* de sodium.

On acidifie par l'acide chlorhydrique dans une capsule de porcelaine, on chauffe et concentre la liqueur, puis on y ajoute de l'acide sulfureux ou du bisulfite de sodium qui précipite le sélénium et le tellure.

On chasse l'acide sulfureux et on fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui transforme rapidement l'acide arsénieux en sulfure d'arsenic jaune, colore la liqueur en bleu et donne plus tard un précipité brun de sulfure de molybdène. En s'arrêtant après la formation du dépôt jaune, décantant, chassant l'hydrogène sulfuré et introduisant une lame de zinc, on aurait une coloration bleue caractéristique du molybdène.

DEUXIÈME GROUPE

Les sulfures qui ont été précipités par l'hydrogène sulfuré en liqueur faiblement acide et qui sont restés insolubles dans le sulfure d'ammonium peuvent contenir :

Argent.	**Zinc (partiellement).**
Mercure.	**Palladium.**
Plomb.	**Osmium.**
Bismuth.	**Rhodium.**
Cuivre.	**Ruthénium.**
Cadmium	**Platine (partiellement).**

L'argent, le mercure (au minimum), le plomb auraient été précipités par l'acide chlorhydrique, si cet acide avait été employé, ainsi que nous l'avons dit plus haut (page 230); mais si l'on suppose qu'ils se trouvent en solution azotique, ils

seront précipités par l'hydrogène sulfuré. Le zinc n'est que partiellement précipité en liqueur faiblement acide; il ne le serait pas en solution très acide à moins d'entraînement par un autre métal, le cuivre, par exemple.

On reconnaîtrait le zinc, s'il était seul, à la couleur blanche du précipité; le cadmium, seul ou avec du zinc, à la coloration jaune de son sulfure. Les autres sulfures sont noirs, d'un brun noir ou d'un brun foncé, ils ne peuvent guère se distinguer les uns des autres et peuvent fort bien masquer la présence des premiers.

Le précipité de sulfures, après avoir été traité par le sulfure d'ammonium (ou de sodium dans le cas de la présence du cuivre) et avoir été bien lavé sur le filtre avec de l'eau chaude, contenant un peu d'hydrogène sulfuré pour empêcher toute oxydation à l'air, est attaqué par l'acide azotique étendu de son volume d'eau, que l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que la transformation soit complète. Il se forme des azotates solubles et peut-être un peu de sulfates, en même temps que du soufre libre, et il peut rester des sulfures inattaqués ou des métaux insolubles. On étend d'un peu d'eau et on filtre.

La partie dissoute (A) peut contenir :

Argent, plomb, bismuth, cuivre, cadmium, zinc, palladium, osmium.

La partie insoluble (B) :

Soufre, sulfate de plomb, sulfure de mercure, rhodium, ruthénium et peut-être du *platine*, dont le sulfure n'aurait pas été complètement dissous par le sulfure d'ammonium.

(A) Supposons d'abord que la liqueur ne renferme que les six premiers métaux, beaucoup moins rares que les derniers. Dans la dissolution, on verse quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour s'assurer de l'absence ou de la présence de l'*argent*, qui formerait un précipité blanc, facilement soluble dans l'ammoniaque.

L'acide sulfurique étendu précipite le *plomb* à l'état de sulfate. Le dépôt, isolé par décantation et lavage, peut être redissous par le tartrate d'ammonium en solution ammoniacale.

L'addition de bichromate de potassium y détermine un précipité jaune de chromate de plomb; le sulfure d'ammonium, un précipité noir.

La dissolution est sursaturée par l'ammoniaque, qui détermine un précipité blanc, s'il y a du *bismuth*. Le précipité, reçu sur un petit filtre, est redissous par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. En ajoutant beaucoup d'eau, on a un nouveau précipité blanc ou du moins une liqueur laiteuse, par suite de la formation d'oxychlorure de bismuth.

La solution ammoniacale peut contenir des sels de cuivre, de cadmium et de zinc.

La présence du *cuivre* se manifeste par une coloration bleue de la liqueur; pour l'isoler, on évapore à sec, on chauffe avec un peu d'acide chlorhydrique ou sulfurique afin de chasser l'acide azotique, puis on ajoute de l'eau, on chauffe à l'ébullition et on verse de l'hyposulfite de sodium qui forme un précipité noir (Cu^2S) mêlé de soufre. On s'arrête, lorsqu'il ne se forme plus qu'un trouble blanc, le cuivre ayant été entièrement précipité. On filtre.

On ajoute à la liqueur de l'oxalate d'ammonium en suffisante quantité pour qu'il n'y ait plus d'acide chlorhydrique ou sulfurique libre et, continuant à faire bouillir, on verse de nouveau de l'hyposulfite de sodium, qui forme un précipité jaune, passant à l'orangé, s'il y a du *cadmium*. On s'arrête de même lorsque le réactif ne donne plus qu'un trouble blanc de soufre, on fait bouillir quelques minutes et on filtre. Le précipité, traité par l'acide azotique étendu, donne de l'azotate de cadmium, qui ne précipite pas et reste incolore après addition d'ammoniaque et qui donne par l'hydrogène sulfuré ou le sulfure d'ammonium un précipité jaune caractéristique (A. Carnot).

La liqueur qui peut encore contenir du *zinc* est sursaturée par l'ammoniaque, puis par l'acide acétique en léger excès et soumise à un courant d'hydrogène sulfuré; ce réactif détermine dans la solution acétique un précipité blanc, qui fait reconnaître le zinc.

(A') Dans le cas où la solution azotique, provenant de l'attaque des sulfures, pourrait contenir du *palladium* et de l'*osmium* avec les métaux précédents, il faudrait les y rechercher après élimination de l'*argent* et du *plomb* dans les mêmes conditions.

L'addition de cyanure de potassium dans la solution faiblement acide détermine la formation d'un précipité blanc de cyanure de *bismuth* et de cyanure de *palladium*, que l'on peut ensuite distinguer de la manière suivante.

On décante le liquide sur un filtre; on lave le précipité et on le redissout par un peu d'acide chlorhydrique concentré; on évapore jusqu'à expulsion de l'acide cyanhydrique. Ajoutant alors de l'eau, on a un précipité blanc d'oxychlorure de bismuth, qu'on laisse déposer. Quant à la dissolution, si elle renferme du palladium, elle donnera, avec le cyanure de potassium, un précipité floconneux, blanc jaunâtre, passant ensuite au blanc, précipité qui, séché et calciné, se transformera en palladium métallique; elle donnera, avec l'acide iodhydrique ou très peu d'iodure de potassium, un précipité brun noir, et, avec de l'iodure de potassium en excès, une liqueur d'un beau rouge.

Le liquide filtré, pouvant contenir encore de l'*acide osmique*, est saturé par l'ammoniaque, qui ne produit pas d'action visible à froid, mais à l'ébullition donne un précipité presque noir.

L'osmium se reconnaît, d'ailleurs, aussi par les vapeurs qui se produisent lorsqu'on brûle le sulfure d'osmium dans une flamme, qui prend alors un vif éclat, ou lorsqu'on le chauffe avec de l'acide azotique, comme on l'a fait au début, lors de l'attaque des sulfures complexes. Les vapeurs osmiques ont une odeur très désagréable, rappelant celle du chlore, mais sont en outre très irritantes et dangereuses pour les yeux et pour les voies respiratoires. L'acide osmique, mêlé à du sulfate de sodium, colore le liquide en bleu violet et, plus tard, donne un précipité noir de sulfite osmieux.

(B) Passant à l'examen du résidu insoluble dans l'acide azo-

tique, on volatilisera d'abord aisément le soufre et le sulfure de mercure, qu'on peut reconnaître dans un tube ouvert ou fermé; puis on éliminera le sulfate de plomb par le tartrate d'ammonium, comme nous l'avons déjà vu plus haut.

Le résidu, pouvant contenir du ***rhodium***, du ***ruthénium*** et peut-être du *platine*, est fondu au creuset de porcelaine avec un mélange de potasse caustique et de chlorate de potassium; la masse, refroidie, est traitée par l'eau à plusieurs reprises, afin de dissoudre le ruthénate de potassium, et de le séparer du résidu insoluble comprenant le rhodium et le platine.

La solution alcaline, saturée exactement par l'acide azotique, laisse déposer de l'*oxyde de ruthénium* noir, qui doit être lavé, puis redissous dans l'acide chlorhydrique; il y forme une solution jaune orangé. Un courant d'hydrogène sulfuré détermine, dans cette dissolution, une coloration noire; après filtration, le liquide est bleu. L'azotite de potassium ne forme aucun précipité; mais, après saturation par l'ammoniaque en excès, il se produit une coloration d'un rouge cramoisi, si l'on ajoute un peu de sulfure d'ammonium; une plus grande quantité précipite du sulfure de ruthénium. Ce sulfure, fondu avec du nitre, donne du ruthénate de potassium, dont la dissolution dans l'eau présente une coloration orangée.

Le *rhodium* et le *platine*, qui ont été séparés de la solution alcaline, sont tout d'abord soumis à une calcination à température élevée dans un courant d'hydrogène. Le rhodium devient inattaquable par l'eau régale, qui dissout, au contraire, facilement le platine.

Le *rhodium* resté insoluble peut être attaqué par fusion répétée au besoin, avec du bisulfate de potassium. Chauffant alors avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ébullition, il se produit une coloration rose du liquide par suite de la formation de sesquichlorure de rhodium. L'addition de chlorure de potassium ou d'ammonium et l'évaporation ultérieure donnent naissance à des cristaux rouges de chlorure double. L'addition de potasse en petite quantité donnerait lieu au même précipité

cristallin rouge; en léger excès, elle produit un précipité jaune d'hydrate, qui se redissout dans un plus grand excès de réactif; la solution jaune, chauffée avec de l'alcool, laisse déposer le rhodium métallique en poudre noire.

La dissolution régale de *platine* est d'abord chauffée jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes, puis on caractérise le *chlorure platinique* au moyen du chlorure de potassium et de l'alcool sous forme de précipité jaune cristallin.

TROISIÈME GROUPE.

Tungstène.	Vanadium.

Le précipité brun ou noir de ces deux sulfures, mêlé de soufre libre, est chauffé avec de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute un peu d'acide azotique. Il se transforme en un dépôt jaune d'acide tungstique, tandis que l'acide vanadique est entièrement dissous (peut-être avec des traces de nickel et d'uranium).

I. Le dépôt d'*acide tungstique*, isolé par décantation et lavé avec de l'acide chlorhydrique, se dissout facilement par l'ammoniaque en une liqueur incolore; si l'on évapore l'ammoniaque, reprend par l'acide chlorhydrique et ajoute un fragment de zinc ou un peu de protochlorure d'étain, on obtient un liquide bleu, dû à la formation d'un sel de bioxyde de tungstène TuO^2 par réduction de l'acide tungstique TuO^3.

Une petite partie du même dépôt d'acide tungstique peut être caractérisée par voie sèche; si l'on chauffe avec du sel de phosphore à la flamme oxydante du chalumeau, il se forme une perle transparente ou colorée en jaune; à la flamme intérieure et surtout par introduction d'un grain d'étain métallique dans la perle, celle-ci prend une coloration d'un très beau bleu, qui est particulière au sel réduit du tungstène.

II. La solution, qui contient l'acide vanadique et peut-être un peu d'acide uranique et de nickel, est traitée par l'ammoniaque à l'ébullition, puis laissée au repos et filtrée. On isole

ainsi l'uranate d'ammonium, formant un précipité jaune, qu'on peut redissoudre à part dans l'acide chlorhydrique étendu; cette solution donne en présence du ferrocyanure de potassium un précipité rouge brun, qui est bien caractéristique de l'uranium. On peut aussi se servir du chalumeau (page 68).

III. La dissolution ammoniacale peut contenir du *vanadium* et des traces de nickel, ce dernier en si faible quantité qu'il ne produit pas de coloration bleue sensible.

Si l'on évapore l'ammoniaque en excès, on peut observer sur des portions distinctes de la solution de vanadate deux caractères très sensibles : la coloration en bleu noir par le tanin et la coloration en rouge par l'eau oxygénée, après avoir légèrement acidifié la liqueur par l'acide azotique. S'il y a une quantité notable de vanadium, la dissolution sera colorée au brun rouge par l'addition de sulfure d'ammonium.

NOTA. — Il ne semble pas utile de rechercher ici qualitativement la petite quantité de nickel qui a pu être dissoute par le sulfure d'ammonium, la partie principale de nickel devant se trouver dans le précipité des sulfures du 4e groupe.

QUATRIÈME GROUPE

Métaux qui sont précipités à l'état de sulfures par le sulfure d'ammonium et ne sont pas redissous par le citrate :

Cobalt.	**Manganèse.**
Nickel.	**Fer.**
Zinc.	**Indium.**
Thallium.	**Uranium.**

Le précipité de sulfures est traité par une solution d'hydrogène sulfuré, additionnée d'acide chlorhydrique; le résidu est lavé à l'eau pure. Il comprend le cobalt et le nickel en presque totalité, tandis que les autres métaux sont entièrement dissous.

On chauffe le liquide jusqu'à disparition de toute odeur d'hydrogène sulfuré, après refroidissement, on ajoute de l'eau oxygénée, puis de l'ammoniaque en excès et on chauffe; après quelques minutes d'ébullition, on filtre et on a : d'un côté, un précipité qui contient la totalité du fer et du manganèse à l'état de peroxydes, ainsi que les oxydes d'indium et d'uranium; de l'autre, une solution où se trouvent le zinc et le thallium, peut-être avec des traces de cobalt et de nickel.

Il faut examiner à part le résidu insoluble, le précipité et la liqueur.

I. *Résidu insoluble.* — Le résidu de sulfures de *cobalt* et de *nickel* est dissous par l'acide chlorhydrique avec quelques gouttes d'acide azotique; on ajoute de l'eau oxygénée et de l'ammoniaque en excès et on chauffe à 40 ou 50°. S'il y a du cobalt, il se forme un sel ammonio-cobaltique soluble coloré en rouge ou en violet, qui révèle la présence de très faibles quantités de cobalt, seul ou avec du nickel; si la dissolution ammoniacale est bleue, c'est qu'elle ne contient que du nickel sans cobalt. En cas de doute sur la présence des deux métaux, on peut opérer de la manière suivante : saturer très exactement l'ammoniaque libre par l'acide azotique étendu, en terminant par quelques gouttes d'acide acétique étendu, de manière à avoir une liqueur bien neutre; verser une dissolution neutre de molybdate d'ammonium et agiter vivement. S'il y a du cobalt, il se fait un dépôt rose caractéristique de molybdate ammonio-cobaltique insoluble dans l'eau et surtout insoluble après addition de 5 p. 100 d'alcool (A. Carnot). La liqueur filtrée contient le nickel, on constate sa présence en ajoutant de l'ammoniaque, pour produire la coloration bleue caractéristique, ou bien on chasse l'ammoniaque en excès par la chaleur et on ajoute un excès d'une solution concentrée de potasse, qui donne avec le nickel, par ébullition, un précipité vert clair d'hydrate.

Le cobalt seul peut être aisément reconnu au chalumeau.

Le cobalt peut aussi être caractérisé, après dissolution dans l'eau régale, par l'addition de potasse, d'acide acétique et

d'azotite de potassium en solution concentrée, qui forme un précipité brunâtre, se transformant peu à peu, à une chaleur douce, en un précipité jaune cristallin (Fischer, Stromeyer).

Le nickel peut être recherché en saturant la dissolution acide par la potasse, ajoutant du cyanure de potassium jusqu'à redissolution du précipité formé d'abord, puis portant à l'ébullition et faisant arriver un courant de chlore ou ajoutant un peu de brome à la liqueur refroidie ; le nickel seul est précipité à l'état d'oxyde noir.

II. *Dissolution.* — La dissolution de *zinc* et de *thallium*, peut-être avec des traces de cobalt et de nickel, est saturée par l'acide acétique.

On y verse une solution concentrée d'iodure de potassium pour déterminer la précipitation du thallium, s'il y en a, à l'état d'iodure thalleux, formant un dépôt jaune, qu'il faut recueillir et examiner au spectroscope. On observe dans la flamme une belle raie verte ($\lambda = 535$).

On peut, en outre, s'assurer que le sulfure de sodium transforme l'iodure en sulfure de thallium noir.

La solution acétique, privée de thallium, est soumise à un courant d'hydrogène sulfuré, qui produit un précipité de sulfure de zinc. Ce précipité est blanc, lorsque le zinc est seul; il est plus ou moins coloré en gris, s'il y a un peu de cobalt ou de nickel. Dans ce dernier cas, on peut isoler le zinc en redissolvant le sulfure par l'acide chlorhydrique, ajoutant de la potasse en excès pour insolubiliser le cobalt et le nickel et dissoudre le zinc, puis versant dans la solution alcaline filtrée du sulfure d'ammonium qui doit former un précipité blanc de sulfure de zinc pur.

III. *Précipité.* — Le précipité de peroxydes de *fer*, *manganèse*, *indium* et *uranium*, est soumis aux essais suivants :

Une petite partie est dissoute par l'acide chlorhydrique; le sel ferrique est caractérisé par le sulfocyanure d'ammonium dont une goutte de solution étendue produit une coloration rouge; il le sera également, en général, par le ferrocyanure de potassium, formant un précipité bleu (sauf dans

le cas exceptionnel où il y aurait très peu de fer et beaucoup d'uranium).

Le manganèse se révèle par la coloration rose plus ou moins intense que l'on obtient en dissolvant un peu du précipité dans l'acide azotique avec quelques gouttes d'eau oxygénée, que l'on chasse ensuite par la chaleur, puis versant dans la liqueur du bioxyde de plomb pur, faisant chauffer quelques minutes et laissant reposer. La réaction est très sensible. On peut également reconnaître le manganèse par un essai de voie sèche, en mêlant un peu du précipité avec du carbonate de sodium et un peu de potasse caustique et de nitre, chauffant à fusion dans un petit creuset de porcelaine, laissant refroidir et reprenant par l'eau; la masse fondue et la solution alcaline sont colorées en vert par le manganate alcalin.

Pour rechercher l'indium et l'uranium, on dissout une quantité suffisante du précipité par l'acide chlorhydrique, on verse dans un excès de carbonate d'ammonium, qui précipite à froid le manganèse et le fer, tandis qu'il maintient en dissolution l'indium et l'uranium. On filtre et, dans quelques gouttes de la liqueur, après concentration, on peut caractériser l'indium au spectroscope, en se servant de la flamme du bec Bunsen; l'indium montre une raie bleu-indigo très brillante ($\lambda = 451$), et une raie verte ($\lambda = 525$); une autre raie d'un bleu violet ($\lambda = 410,1$), est beaucoup moins visible. Ces raies ne se voient que très peu de temps.

On peut séparer l'indium et l'uranium en ajoutant dans la solution de carbonate d'ammonium, qui les contient, du sulfure d'ammonium; le précipité de sulfhydrate de sulfure d'indium est blanc, insoluble à froid et peut être séparé sur un filtre, s'il est en quantité appréciable. Traité par l'acide acétique, il se transforme en sulfure d'indium jaune.

Le sulfure d'uranium resté dissous et, colorant la liqueur en brun noirâtre, est traité par l'acide chlorhydrique; on chauffe jusqu'à expulsion complète de l'hydrogène sulfuré et de l'acide carbonique, on peroxyde au besoin par quelques gouttes d'acide azotique, on ajoute de l'ammoniaque en excès

et, à l'ébullition, on détermine le dépôt d'un précipité jaune d'uranate d'ammonium. Un peu de ce précipité, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, forme, au contact du ferrocyanure de potassium, un précipité fortement coloré en brun rouge, caractéristique, de ferrocyanure d'uranium.

Un autre caractère pourrait se tirer de l'essai au chalumeau avec une perle de sel de phosphore; l'uranium donne à la perle une coloration d'un beau jaune à la flamme extérieure et d'un beau vert à la flamme intérieure.

CINQUIÈME GROUPE

(Métaux terreux.)

La dissolution provenant du traitement du précipité de sulfures, d'hydrates et de phosphates par le citrate d'ammonium contient les métaux terreux et peut-être des métaux alcalino-terreux, qui avaient été précipités à l'état de phosphates.

A. **Aluminium, chrome et titane.** — Nous supposerons d'abord que les métaux à rechercher et à caractériser soient seulement l'aluminium, le chrome et le titane, et nous réserverons pour un examen subséquent le cas où l'on aurait aussi à rechercher les terres rares.

La solution est évaporée à sec et le résidu mélangé avec 4 parties de carbonate de sodium et un peu de nitre pour brûler la matière organique et peroxyder le chrome. On chauffe jusqu'à fusion et on maintient au rouge vif, pendant quelque temps, afin que toute l'alumine soit combinée avec l'alcali; puis on laisse refroidir et on reprend par une solution chaude de soude caustique. On dissout ainsi l'aluminate et le chromate alcalins, peut-être aussi des phosphates alcalins, tandis que le titanate de sodium reste insoluble avec des carbonates alcalino-terreux. Ceux-ci peuvent être enlevés facilement par l'acide acétique étendu et ajoutés à la solution des métaux du 6e groupe (page 272).

Le résidu, contenant le *titane*, est fondu avec du sulfate acide de potassium; la masse refroidie est ensuite traitée par l'eau froide, où l'acide titanique se dissout entièrement au bout de quelques heures. On peut aussi le dissoudre en chauffant pendant longtemps le résidu avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'une partie du réactif soit volatilisée, puis laissant refroidir entièrement et versant la masse sirupeuse dans une assez grande quantité d'eau froide.

L'ammoniaque ou la potasse produit sur ce liquide un précipité blanc volumineux, insoluble dans un excès de réactif. — La solution sulfurique est colorée en jaune orangé par l'eau oxygénée, par suite de la peroxydation de l'acide titanique. Elle est, au contraire, par réduction, colorée en violet pâle et ensuite en bleu, lorsqu'on y met un fragment d'étain ou de zinc métallique. Le liquide, bleu et limpide, traité par la potasse ou l'ammoniaque, laisse déposer un oxyde inférieur bleu, qui, peu à peu, devient blanc par oxydation. En ajoutant dans la solution sulfurique du chlorure de potassium et ensuite du fluorure, on observe une coloration vert clair par réduction au contact du zinc ou de l'étain.

Enfin, l'acide titanique peut aussi être caractérisé au chalumeau; la perle de phosphore, où on l'a incorporé, est incolore dans la flamme d'oxydation et violette dans la flamme de réduction; après addition d'un peu de sulfate ferreux, la perle devient rouge sang au feu réducteur.

L'*alumine* et l'*acide chromique* contenus dans la solution alcaline sont mis en évidence par les opérations suivantes :

Une partie de la solution est peu à peu saturée, puis acidifiée par l'acide chlorhydrique; elle passe du jaune clair au jaune rougeâtre, par suite de la formation du bichromate. Dans cette liqueur acide et froide, si l'on verse de l'eau oxygénée étendue, on voit apparaître une coloration bleue plus ou moins intense, due à la suroxydation de l'acide chromique; cette coloration ne tarde pas à disparaître, par suite de la destruction du composé suroxygéné et de la production de chlorure

de chrome, qui, s'il est abondant, donnera une teinte verte à la liqueur réduite.

En opérant dans un tube, ajoutant ensuite un peu d'éther et retournant à plusieurs reprises, sans agiter, le tube fermé avec le pouce, l'éther formera à la partie supérieure une couche douée d'une belle teinte bleue, caractérisant la combinaison de l'acide perchromique avec l'eau oxygénée.

Dans une autre partie de la liqueur, rendue faiblement azotique, on reconnaît l'alumine en ajoutant du phosphate et de l'acétate de sodium, puis portant à l'ébullition ; il se forme au sein de la liqueur, sans aucune réduction de l'acide chromique, qui continue à la colorer en jaune rougeâtre, un précipité blanc de phosphate d'aluminium.

B. **Mélange complexe des divers métaux terreux.** Les difficultés sont incomparablement plus grandes, si, avec l'alumine, l'oxyde de chrome et l'acide titanique, on suppose en outre la présence des acides du tantale et du niobium et celle de toutes les terres rares : glucine, galline, zircone, thorine, yttria, oxydes de cérium, de didyme et de lanthane. Il est d'autant plus difficile de fixer une marche générale convenant à tous les cas, que les propriétés de certains de ces corps se trouvent sensiblement modifiées par la présence d'autres éléments.

Nous allons donner quelques détails sur la méthode de recherches qui nous paraît résoudre le mieux le problème dans l'état actuel de nos connaissances.

La liqueur citrique, contenant les oxydes du 5ᵉ groupe, est évaporée à sec, comme dans le cas précédent ; puis le résidu, mêlé intimement avec 4 parties de carbonate de sodium et une suffisante quantité de nitre, est porté au rouge pour brûler entièrement la matière organique ; après une fusion assez prolongée, on laisse refroidir et on reprend par une lessive chaude de soude caustique, qui dissout le chromate, l'aluminate et les phosphates alcalins, et laisse insolubles les terres rares avec les titanate, tantalate et niobate de sodium.

Ce dépôt peut aussi contenir des carbonates alcalino-terreux, provenant de la décomposition des phosphates.

I. *Chrome, aluminium.*

L'acide chromique et l'alumine seront caractérisés dans la solution alcaline, comme nous l'avons indiqué dans le premier cas.

Le résidu insoluble dans la solution alcaline est, de son côté, traité par l'acide azotique ; on chauffe et on évapore jusqu'à sec, puis on reprend par le même acide et on ajoute un peu d'acide chlorhydrique ; on évapore de nouveau doucement pour chasser l'excès d'acides et on reprend par l'eau, qui dissout toutes les terres et les terres alcalines, et laisse seulement insolubles les trois acides titanique, niobique et tantalique.

II. *Titane, tantale et niobium.*

La séparation de ces trois éléments présente des difficultés exceptionnelles, parce que la présence de l'un d'eux altère sensiblement les propriétés des autres et surtout la solubilité de leurs composés. Aussi les procédés relativement simples donnés par Henri Rose ne peuvent-ils pas être appliqués d'une façon générale ; c'est aux beaux travaux de Marignac qu'il faut surtout recourir.

Dans le cas seulement où l'on saurait à l'avance qu'il n'y a pas ou qu'il n'y a que très peu d'acide titanique, on pourrait suivre la méthode de H. Rose, c'est-à-dire fondre le mélange avec de la soude caustique au creuset d'argent, puis traiter par l'eau froide et, après décantation de la liqueur alcaline, par l'eau chaude, qui dissout le niobate et le tantalate. Remettant alors dans la solution aqueuse refroidie une partie de l'eau mère alcaline, sans aller jusqu'à la précipitation, puis faisant arriver un courant de gaz carbonique, on précipite les deux sels, tantalate et niobate de sodium.

Le dépôt est soumis à l'ébullition avec des solutions étendues, d'abord de soude caustique, puis de carbonate de sodium, afin de séparer le niobate de sodium soluble du tantalate insoluble. Le premier est acidulé par l'acide sulfurique et soumis à une longue ébullition, qui précipite l'acide niobique ; le second est fondu avec du bisulfate de potassium et traité ensuite par l'eau, qui laisse insoluble l'acide tantalique.

Cette méthode ne peut donner de bons résultats qu'en l'absence d'acide titanique ; car le niobate de sodium cesse d'être soluble s'il est mêlé de titanate, surtout en proportion dominante, et, d'autre part, la solution sulfurique de l'acide niobique précipite, par ébullition avec l'eau, beaucoup plus difficilement en présence d'acide titanique que lorsqu'il est seul. Il convient donc, dans le cas général, de recourir à la transformation des trois acides en chlorures ou en fluosels.

1° *Chlorures.* — On mêle intimement les acides déshydratés avec 3 ou 4 parties de charbon de sucre ; on place le mélange dans un tube en verre de Bohême avec étranglements et ampoules assez grandes, que l'on chauffe peu à peu sur une grille à gaz ; on chasse l'air et l'humidité par le gaz carbonique sec et celui-ci par un courant de chlore sec ; on peut alors recueillir les composés suivants :

Un chlorure de titane $TiCl^4$, qui est liquide, incolore, très volatil (à 136°), fumant très fortement à l'air et se décomposant au contact de l'eau en acide titanique et acide chlorhydrique. Il peut se déposer aussi des lamelles mordorées d'oxychlorure de titane TiO^2Cl^2, si l'on n'a pas complètement évité l'air et l'humidité ;

Un chlorure de tantale $TaCl^5$, qui est solide, jaune, fusible et volatil (à 242°), s'altérant à l'air sans donner de fumées sensibles, se décomposant par l'eau en acide tantalique et acide chlorhydrique ;

Un chlorure de niobium $NbCl^5$ et un oxychlorure $NbOCl^3$; le premier est jaune, fusible et volatil, à peu près comme le chlorure de tantale ; le second est blanc, infusible, difficile-

ment volatil. L'un et l'autre forment avec l'eau des liquides troubles, où l'acide niobique est en partie dissous et que l'on rend limpides en y ajoutant de l'acide chlorhydrique et de l'eau. Cette dissolution n'est pas précipitée par l'ébullition, ni par l'addition d'acide sulfurique à froid, contrairement à ce qui a lieu avec la solution fournie par le chlorure de tantale.

2° *Fluosels.* — Les trois acides hydratés peuvent être dissous par l'acide fluorhydrique ; si l'on ajoute à la solution chaude du fluorure de potassium et si on évapore, il se forme, par refroidissement, avec chacun d'eux, un fluosel caractéristique (Marignac).

Le titane donne un fluotitanate de potassium $TiFl^4 . 2KFl + H^2O$ qui est assez peu soluble ($\frac{1}{96}$) dans l'eau légèrement fluorhydrique, à la température ordinaire, et cristallise en petites paillettes très minces, de forme octogonale (combinaison de deux prismes droits).

Le tantale forme un fluotantalate $TaFl^5, 2KFl$, qui est encore moins soluble que le précédent ($\frac{1}{200}$) et qui cristallise en aiguilles très fines (prisme rhomboïdal droit) formant un dépôt presque pulvérulent.

Le niobium, dans les mêmes conditions, ne donne pas un fluoniobate, mais un fluoxyniobate $NbOFl^3 . 2KFl + H^2O$, qui se dépose en lamelles rhomboïdales très minces, si l'eau renferme un peu d'acide fluorhydrique, et, dans l'eau pure, en masse composée d'éléments cristallins très fins, d'apparence gélatineuse. Ces cristaux sont solubles dans 12,5 à 13 parties d'eau.

Le fluoniobate et le fluoxytantalate ne se produisent pas dans les conditions qui viennent d'être définies.

La différence d'aspect et de solubilité de ces fluosels permet de les reconnaître et même de les séparer, sinon au point de vue quantitatif, du moins de manière à isoler des sels purs, en ajoutant à la solution fluorhydrique chaude du fluorhydrate de fluorure de potassium par petites portions, concentrant jusqu'à ce qu'il se dépose par refroidissement de fines aiguilles de fluotantalate, puis décantant lorsque les lamelles

cristallines de fluotitanate se produisent et de même une seconde fois pour recueillir le fluoxyniobate. On sacrifie les portions où il y a mélange de sels.

On peut alors achever de caractériser chacun des acides par les essais suivants.

Le fluotitanate de potassium, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, laisse dégager de l'acide fluorhydrique; reprenant ensuite par une assez grande quantité d'eau froide, on forme une liqueur sulfurique dans laquelle on fera apparaître les caractères de l'acide titanique, comme nous l'avons dit plus haut (page 259).

Le fluotantalate de potassium, traité de même par l'acide sulfurique ou bien fondu avec le bisulfate de potassium et repris ensuite par l'eau bouillante, se transforme en une combinaison d'acide tantalique et d'acide sulfurique, insoluble dans l'eau et qu'il faut calciner à très haute température pour en retirer l'acide tantalique pur.

Fondu avec la soude caustique, l'acide tantalique forme une combinaison insoluble dans la lessive de soude, mais soluble dans l'eau après décantation de la lessive alcaline. Si l'on traite le tantalate alcalin par l'acide chlorhydrique et par le zinc métallique, on n'observe aucune coloration bleue, ni en présence de fluorure alcalin aucune coloration verte.

L'acide tantalique, très fortement calciné, blanc à froid, un peu jaunâtre à chaud, arrive à une densité élevée, comprise entre 7,6 et 8,2, qui est très caractéristique. Au chalumeau, il fond dans la perle de phosphore sans produire aucune coloration au feu réducteur; elle ne devient pas non plus rouge sang après addition de sulfate ferreux; caractères qui le distinguent de l'acide titanique et de l'acide niobique.

Le fluoxyniobate de potassium est transformé à chaud par l'acide sulfurique en une solution d'acide niobique, qui reste limpide lorsqu'on l'étend de beaucoup d'eau froide. Par fusion avec le bisulfate, il donne une masse fondue, qui, traitée par l'eau bouillante, laisse insoluble de l'acide niobique retenant

de l'acide sulfurique, qu'on ne peut expulser qu'à très haute température. Cet acide est blanc; à chaud, il devient beaucoup plus jaune que l'acide tantalique; son poids spécifique, voisin de 4,50, l'en distingue aussi très nettement.

Par fusion avec la potasse caustique, il forme un verre qui est soluble dans l'eau, mais une lessive de soude y précipite du niobate de sodium; fondu avec la soude, il se comporte comme l'acide tantalique.

En dissolvant un niobate alcalin par l'acide chlorhydrique et ajoutant de l'acide sulfurique étendu et du zinc métallique, on voit se produire une belle coloration bleue; un contact prolongé du zinc donne parfois une liqueur brune.

Après addition de fluorure alcalin, la coloration n'a pas lieu sous l'action du zinc, ce qui différencie bien l'acide niobique de l'acide titanique.

Au chalumeau, le sel de phosphore dissout facilement l'acide niobique en une perle incolore à la flamme oxydante; à la flamme intérieure, la perle prend une teinte violette, bleue ou brune, suivant la quantité d'acide niobique incorporé; après addition du sulfate de fer, la perle obtenue au feu réducteur est rouge.

III. *Terres rares.*

Il reste à examiner le liquide qui renferme à l'état d'azotates ou de chlorures les métaux des terres rares proprement dites: gallium, glucinium, thorium, zirconium, yttrium, lanthane, didyme, cérium.

Ce liquide peut aussi contenir un peu de terres alcalines restées insolubles à l'état de carbonates après fusion, et redissoutes par les acides. On devra les éliminer avant tout, au moyen de l'ammoniaque pure, exempte de carbonate, qui, à l'ébullition, précipitera les terres et laissera en dissolution les terres alcalines. La solution sera ajoutée à celle des métaux du 6ᵉ groupe (page 272); le précipité sera redissous et soumis aux recherches suivantes.

Gallium. — La dissolution est traitée, à froid, par une lessive concentrée de potasse, qui précipite les hydrates de ces terres, à l'exception de la glucine et de la galline ; après lavage du précipité, les liquides réunis sont faiblement acidifiés par l'acide chlorhydrique. On y ajoute un peu d'acide arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique et, ensuite, de l'acétate d'ammonium. On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le sulfure d'arsenic, entraînant la totalité du *gallium* (Lecoq de Boisbaudran) ; on sépare ce précipité, qu'on redissout par de l'eau régale chlorhydrique ; on détruit l'acide azotique par la chaleur, on réduit l'acide arsénique par le gaz sulfureux et on précipite de nouveau par l'hydrogène sulfuré.

En liqueur chlorhydrique franchement acide, il n'y a aucun entraînement de la galline, qui reste seule dans le liquide ; on évapore presque à sec et on cherche à apercevoir les raies caractéristiques du gallium au spectroscope.

Le chlorure ne donne, dans la flamme du bec Bunsen, qu'un spectre très faible et fugitif ; il faut employer l'étincelle d'induction à la surface de la solution concentrée de gallium avec une distance de $1^{mm},5$ à 2^{mm} entre les pôles.

On doit apercevoir une raie forte pour la longueur d'onde $\lambda = 417$; une raie encore bien marquée, mais plus faible, pour $\lambda = 403$; plus difficilement, une bande nébuleuse, entre le vert et le bleu, dont la partie centrale et la plus lumineuse se trouve vers $\lambda = 509$.

Glucinium. — La solution acétique, d'où a été précipité le sulfure d'arsenic gallifère, est soumise à l'ébullition, puis neutralisée par l'ammoniaque et bouillie de nouveau jusqu'à disparition de l'odeur du réactif. Le précipité qui se forme doit être de la *glucine*.

Pour s'en assurer, on le recueille après dépôt, on le redissout dans un peu d'acide chlorhydrique, puis on neutralise assez exactement par l'ammoniaque et on ajoute une assez

grande quantité de carbonate d'ammonium, qui doit dissoudre lentement à froid toute la glucine.

Un autre caractère, qui peut servir à reconnaître la glucine même en présence d'un peu d'alumine, est celui indiqué par C. Rœssler : le précipité formé par ébullition avec l'ammoniaque est redissous par l'acide chlorhydrique; on ajoute du phosphate d'ammonium (et non de sodium), puis on neutralise exactement par l'ammoniaque et on fait bouillir; il se fait un précipité d'abord gélatineux, qui se transforme ensuite subitement en un dépôt lourd et cristallin de phosphate double de glucinium et d'ammonium. Dans les mêmes circonstances, l'alumine formerait un précipité qui resterait toujours volumineux.

On peut aussi remarquer que l'acide citrique en quantité suffisante empêche complètement la précipitation de l'alumine et laisse, au contraire, se produire le dépôt cristallin de phosphate d'ammonium et de glucinium, caractère assez net au point de vue de l'analyse qualitative, surtout lorsqu'il ne peut y avoir dans la liqueur qu'une très petite quantité d'alumine.

Zirconium, yttrium, thorium. — Les terres restées insolubles dans la potasse, qui a séparé la glucine et la galline, sont mises en digestion, à froid, dans une solution concentrée de carbonate d'ammonium, que l'on agite assez fréquemment; après quelques heures on décante le liquide clair et on le remplace par une nouvelle dissolution de carbonate, que l'on agite de même. On réussit à dissoudre complètement la thorine, la zircone et l'yttria, tandis que les oxydes de cérium, de didyme et de lanthane restent insolubles (sauf une petite quantité de cérium, qui peut passer dans la dissolution).

On fait bouillir la liqueur, de manière à chasser le carbonate d'ammonium, et on obtient ainsi un précipité d'hydrates terreux, que l'on fait passer dans une capsule de platine pour le traiter par l'acide fluorhydrique.

La zircone seule est dissoute à l'état de fluorure de zirconium, tandis que les autres fluorures forment un résidu inso-

luble, la dissolution et les eaux de lavage sont reçues dans un creuset de platine, où on ajoute de l'acide sulfurique pour évaporer ensuite le liquide et former un sulfate de zirconium, sur lequel on pourra caractériser le métal.

Le résidu est, de même, traité par l'acide sulfurique jusqu'à expulsion de tout l'acide fluorhydrique; puis les sulfates desséchés sont introduits, par petites quantités à la fois, dans l'eau froide où, à cette condition, ils se dissolvent entièrement. On ajoute alors à cette solution du sulfate de potassium en solution saturée et même en cristaux pour achever de saturer le liquide à froid. Il se fait un précipité très complet de sulfates doubles potassiques avec les sulfates de thorium et de cérium, tandis que le sulfate double de potassium et d'yttrium reste dans la liqueur; sa dissolution dans le liquide saturé peut encore être favorisée par l'addition d'un peu de sel ammoniac.

La dissolution décantée, puis étendue d'eau et précipitée par l'ammoniaque, donne de l'hydrate d'yttria sous la forme d'une masse blanche, volumineuse, insoluble, que l'on pourra purifier par lavage pour y reconnaître les caractères de l'yttria.

Sous le nom d'yttria se trouvent peut-être réunies plusieurs terres rares, mal définies jusqu'à présent, que l'on a désignées sous le nom de terres yttriques.

Le résidu insoluble est repris par l'eau chaude en suffisante quantité; il s'y dissout entièrement. On précipite alors par l'acide oxalique le sel de thorium et l'oxalate céreux, que l'on peut distinguer l'un de l'autre et séparer suffisamment en traitant par une solution concentrée et chaude d'oxalate d'ammonium; on ajoute de l'eau et on laisse refroidir; l'oxalate céreux forme seul un dépôt cristallin, tandis que le thorium reste dissous.

On ajoute de l'acide chlorhydrique, de manière à décomposer l'oxalate d'ammonium et à former du sel ammoniac et de l'acide oxalique libre; on réussit de cette façon à précipiter l'oxalate de thorium, qui, par calcination, donne de la thorine en poudre blanche et très lourde ($d = 10,2$).

Par calcination de l'oxalate céreux à l'air, on trouve une poudre jaune ou de couleur saumon (d=6,7).

On réalise aussi une bonne séparation du cérium et du thorium, en traitant les oxalates (ou les azotates) par du carbonate d'ammonium avec un peu d'ammoniaque. Le thorium s'y dissout très facilement et, après deux on trois épuisements, il en reste très peu avec le cérium (Wyrouboff).

On peut arriver à une séparation plus nette du thorium en utilisant, comme viennent de l'indiquer Wyrouboff et Verneuil (1), la curieuse réaction signalée par Clève en 1885.

En ajoutant de l'eau oxygénée en excès à une dissolution aussi peu acide que possible de sulfate ou d'azotate de thorium, contenant plus ou moins de cérium et autres substances fixes, puis chauffant vers 60°, on détermine la précipitation d'un sel de peroxyde de thorium ($Th^4O^7SO^3$ ou $Th^4O^7Az^2O^5$), qui renferme tout le thorium et n'entraîne que peu de cérium.

Si l'on redissout ce précipité dans l'acide azotique, et que l'on évapore à sec, reprenne par l'eau et précipite une seconde fois par l'eau oxygénée, on obtient un produit absolument pur. Ce précipité doit être complètement blanc, s'il est exempt de cérium, dont une faible quantité suffit à le colorer.

Si on cherche à calciner ce précipité, il décrépite en perdant de l'oxygène; on devrait donc, s'il s'agissait de le peser, commencer par réduire le peroxyde en le dissolvant dans un peu d'eau chaude et ajoutant quelque peu d'iodure d'ammonium et d'acide chlorhydrique concentré. Il se fait une réduction immédiate et l'on peut précipiter par l'ammoniaque et calciner sans perte l'hydroxyde de thorium.

Cérium, Didyme, Lanthane. — Le résidu laissé insoluble par la potasse d'abord, puis par le carbonate d'ammonium, contient la majeure partie du *cérium* et la totalité du *didyme* et du *lanthane*. On les purifie par un second traitement au carbonate d'ammonium pour enlever ce qui pourrait être resté de zircone, d'yttria et de thorine.

(1) *Comptes rendus*, 24 janvier 1898, CXXVI, p. 340.

On dissout alors par l'acide azotique concentré, puis on évapore les azotates; on les mélange dans une capsule de porcelaine avec du nitrate en quantité 8 ou 10 fois égale et on chauffe jusqu'à fusion. En maintenant quelques heures entre 320° et 330° jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de vapeurs rutilantes, on arrive à décomposer en grande partie l'azotate céreux et, reprenant ensuite la masse refroidie par l'eau, on obtient une poudre d'oxyde cérique qu'il faut laver avec de l'eau acidulée par l'acide azotique. Cette poudre est jaune plus ou moins rougeâtre, suivant qu'elle contient plus ou moins de didyme (Debray).

Si l'on veut purifier l'oxyde cérique, il faut le redissoudre à chaud par l'acide sulfurique, qui forme du sulfate cérique de couleur orangée, puis le réduire par le gaz sulfureux et précipiter par l'acide oxalique. L'oxalate céreux avec une certaine quantité d'oxalate de didyme et de lanthane doit être calciné, redissous par l'acide azotique et soumis à un second traitement semblable.

Wyrouboff et Verneuil ont tout récemment fait connaître un autre mode de traitement, qui aboutit plus rapidement et plus sûrement à la production d'oxyde de cérium pur (1):

Les trois oxydes de cérium, de didyme et de lanthane ayant été purifiés par le carbonate d'ammonium sont traités par l'acide azotique. On ajoute de l'eau oxygénée, puis de l'ammoniaque et on fait bouillir; le précipité rouge brun, qui se forme d'abord, contenant des peroxydes des trois métaux, ne tarde pas à dégager de l'oxygène et à passer à la teinte orangée, puis jaune. Il renferme alors de l'oxyde céroso-cérique et des protoxydes de didyme et de lanthane, qu'on lave pour enlever l'azotate d'ammonium; on redissout à chaud par l'acide azotique, on concentre jusqu'à consistance sirupeuse, puis on ajoute une solution d'azotate d'ammonium à 5 p. 100 (30 ou 40 fois le poids des oxydes) et on fait bouillir. On ajoute alors goutte à goutte de l'ammoniaque en dissolution étendue, qui produit d'abord un précipité floconneux violet, disparaissant

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*, 1897, I, p. 681.

lorsqu'on agite, puis un précipité jaune pâle, qui est du nitrate cérosocérique $Ce^3O^4.4Az^2O^5$. On fait bouillir jusqu'à ce que la liqueur surnageante ne présente plus du tout de coloration jaune, mais une teinte violette due au sel de didyme. Le précipité est reçu sur un filtre et lavé jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipite plus par l'oxalate d'ammonium. Il est alors exempt de didyme et de lanthane.

La précipitation est d'ailleurs incomplète : environ un quart de cérium reste dissous, à l'état de sel neutre de protoxyde de cérium CeO, ainsi que les oxydes DiO et LaO.

Pour caractériser le didyme et le lanthane, dont les azotates sont restés en dissolution, on les sépare, s'il y a lieu, des sels de potassium (1re méthode) par l'acide oxalique, on calcine les oxalates, on redissout par l'acide azotique et on évapore à sec; s'il n'y a que des sels ammoniacaux (2e méthode), on détruit ceux-ci par calcination. Dans les deux cas, on chauffe jusqu'à fusion et production de vapeurs rutilantes. On reprend ensuite par l'eau, qui laisse insolubles des sels basiques de cérium et dissout les sels de didyme et de lanthane, qu'on peut ainsi obtenir exempts de cérium (Clève).

Pour séparer le didyme et le lanthane, on ajoute à la solution de nitrates chauffée de l'acide azotique et ensuite de l'acide oxalique; il se fait un précipité, d'abord volumineux et caséeux, qui se redissout dans la liqueur acide, mais se reforme bientôt à l'état de poudre cristalline lourde et de couleur lilas; en laissant refroidir, on voit le précipité augmenter; on décante ensuite la dissolution et on recommence à chauffer et à ajouter de l'acide oxalique pour obtenir une nouvelle cristallisation. Lorsque la poudre cristalline ne présente plus la coloration lilas, qui caractérise le sel de didyme, on neutralise par l'ammoniaque. Le lanthane, dont l'oxalate est beaucoup plus soluble que celui de didyme dans l'acide azotique, est alors à peu près pur, tandis que la poudre cristalline laissée par la décantation est très riche en didyme (Marignac).

Les deux métaux se distinguent surtout par la couleur de leurs sels et par le spectre d'absorption des sels de didyme.

L'eau oxygénée ou le bioxyde de baryum produisent, avec les sels de lanthane un peroxyde peu stable (Mosander), avec les sels de didyme un peroxyde de couleur verdâtre (Brauner) ; on obtient, au contraire, avec les sels de cérium, un précipité rouge orangé d'hydrate de peroxyde très caractéristique. Ce dernier précipité fournit une réaction des plus sensibles pour reconnaître le cérium; on peut déceler par ce moyen jusqu'à 1 milligramme d'oxyde de cérium dans un litre d'eau (Lecoq de Boisbaudran). On peut aussi (d'après Wyrouboff et Verneuil) enlever le cérium d'une dissolution azotique, contenant avec lui le didyme et le lanthane, en ajoutant une assez grande quantité d'azotate d'ammonium, puis un excès d'eau oxygénée et ensuite de l'eau oxygénée très diluée, à $\frac{1}{10}$ par exemple; on la verse goutte à goutte, il se fait un précipité rouge orangé, qui disparaît à l'ébullition et fait place à un dépôt jaune pâle de nitrate cérosocérique. On lave ce dépôt avec de l'eau contenant 5 p. 100 d'azotate d'ammonium et on répète l'opération jusqu'à ce qu'une prise d'essai traitée par l'eau oxygénée et l'ammoniaque donne un précipité parfaitement blanc.

SIXIÈME GROUPE.

Baryum. **Strontium.**	**Calcium.**

La dissolution d'où ont été précipités les hydrates terreux et les sulfures métalliques, par l'emploi successif du sulfure d'ammonium exempt de carbonate et de l'acide chlorhydrique, peut contenir des sels de :

Baryum, strontium, calcium, magnésium, lithium, sodium, potassium, rubidium, cæsium.

On peut y ajouter les solutions obtenues soit en redissolvant par l'acide acétique les carbonates alcalino-terreux produits par la transformation des phosphates précipités avec les oxydes terreux (page 258); soit en précipitant par l'ammoniaque les terres rares du 6e groupe (page 265).

On chauffe pour chasser l'hydrogène sulfuré et on sépare le soufre, on sature par l'ammoniaque et on ajoute du carbonate d'ammonium, puis on chauffe vers 60° ou 70°, afin de décomposer les bicarbonates qui ont pu se former et de faire déposer les carbonates neutres de baryum, strontium et calcium, sans décomposer le sel double de magnésium et d'ammonium, qui reste dissous avec les sels alcalins. Quelques gouttes de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque ajoutées dans la liqueur claire ne doivent plus produire aucun trouble, si la précipitation a été complète.

La séparation qualitative des trois métaux du groupe peut se faire de différentes façons. Nous en indiquerons deux, qui peuvent être appliquées suivant les circonstances.

1re *Méthode.* — On reçoit le précipité blanc sur un filtre, on lave à l'eau chaude, puis on redissout sur le filtre par de l'acide azotique étendu ; on évapore à sec et chauffe à 100°, jusqu'à disparition de toute vapeur acide ; puis on reprend les azotates desséchés par de l'alcool absolu ou par un mélange à volumes égaux d'alcool absolu et d'éther. Ce liquide ne dissout que le sel de *calcium* et laisse insolubles les azotates de baryum et de strontium ; en l'absence de ces deux derniers, on n'aurait donc aucun résidu.

On constate la présence du sel de calcium dans la dissolution, en ajoutant un égal volume d'eau, puis quelques gouttes d'acide sulfurique, qui forme du sulfate de calcium insoluble dans l'eau alcoolisée, ou bien en évaporant l'alcool et versant dans la solution aqueuse de l'oxalate d'ammonium, qui forme un précipité blanc d'oxalate de calcium.

Le résidu de nitrates de baryum et de strontium est redissous dans l'eau ; on y ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on y verse de l'acide hydrofluosilicique en excès et ensuite un peu d'alcool, pour précipiter le fluosilicate de *baryum*. Dans le liquide filtré, on précipite à son tour le *strontium* par l'acide sulfurique.

A défaut d'acide hydrofluosilicique récemment préparé, on peut distinguer autrement le baryum et le strontium. Les

sels neutres sont dissous dans l'eau ; on ajoute un peu d'acétate d'ammonium, on acidifie légèrement par l'acide acétique et on verse du bichromate de potassium. Il se forme un chromate jaune de *baryum*, tandis que le sel de *strontium* reste dissous et peut être précipité par l'acide sulfurique.

La dissolution aqueuse peut aussi être additionnée de chlorure d'ammonium et ensuite de vanadate d'ammonium, auquel on ajoute de l'ammoniaque pure, exempte de carbonate ; on soumet aussitôt à l'ébullition. Le vanadate de *baryum* forme seul un précipité blanc, tandis que le sel de *strontium* reste dissous. On le précipite à son tour par l'addition de carbonate d'ammonium.

Les trois précipités sont caractéristiques. On peut cependant encore, pour plus de sûreté, traiter une parcelle de chacun d'eux par une goutte d'acide chlorhydrique et examiner la coloration que donne ce liquide à la flamme du chalumeau ; on doit constater : avec le sel de *baryum*, une flamme vert jaune ; avec le sel de *strontium*, une flamme rouge ; avec le sel de *calcium*, une flamme jaune rouge.

2e *méthode*. — On peut souvent se contenter de l'essai suivant, surtout si l'on suppose qu'il n'y ait qu'un ou deux des trois métaux.

Le précipité des carbonates est dissous par un peu d'acide chlorhydrique étendu ; on divise la liqueur en plusieurs parties.

(*a*) Sur l'une, on essaye l'action d'une solution saturée de sulfate de calcium ; s'il ne se fait, même après quelque temps, aucun trouble, c'est que la liqueur ne contient que des sels de *calcium*. S'il se fait, au contraire, un précipité immédiat, il y a lieu de croire qu'il est formé par le *baryum*. Si le précipité se produit lentement, ce doit être du *strontium*.

(*b*) Sur une autre portion de la liqueur, on peut s'assurer de la présence ou de l'absence du baryum en versant un peu d'acétate d'ammonium et de chromate de potassium, pour produire le précipité jaune de chromate de *baryum*.

En l'absence de baryum ou après sa précipitation, on peut précipiter le strontium par l'acide sulfurique étendu de beaucoup d'eau, chauffer et laisser déposer le sulfate de *strontium*, puis décanter la liqueur claire et, sur celle-ci, chercher à constater la présence du *calcium*, dont le sulfate est beaucoup plus soluble dans l'eau acidulée que le sulfate de strontium, en le précipitant par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammonium.

Les réactions de cette méthode sont moins nettes que celles de la première. Elles doivent être au moins contrôlées par l'essai des trois dépôts à la flamme du chalumeau, comme nous l'avons indiqué plus haut.

SEPTIÈME GROUPE

Magnésium.	**Potassium.**
Lithium.	**Rubidium.**
Sodium.	**Cæsium.**

La solution, d'où ont été précipités les carbonates alcalino-terreux, peut encore renfermer des sels des six métaux dont nous venons d'inscrire les noms.

Elle contient des sels ammoniacaux, carbonates, chlorures et peut-être sulfates. Ces derniers ne peuvent exister que s'il n'y avait pas de sels de baryum ou de strontium dans la liqueur.

On s'assure, sur quelques gouttes de la solution, si elle contient des sulfates, en acidifiant légèrement par l'acide chlorhydrique, versant du chlorure de baryum et voyant s'il se fait un précipité blanc.

Dans ce cas, on opère de même sur la solution tout entière, en chauffant et versant le chlorure de baryum jusqu'à ce qu'il ne produise plus de trouble. On sépare le précipité par décantation et on se débarrasse de l'excès de sel de baryum introduit en versant dans la liqueur de l'ammoniaque et du carbonate, chauffant à 70° ou 80° et filtrant.

Magnésium. — Le liquide exempt de sulfate est évaporé

à sec. On chasse les sels ammoniacaux par une calcination modérée, puis on reprend le résidu par quatre fois son poids d'acide oxalique pur (ne laissant, par calcination, aucun résidu de sels alcalins), on évapore et on calcine doucement, on répète une seconde fois l'opération, de manière à expulser entièrement l'acide chlorhydrique.

Il se fait des oxalates et, par calcination, des carbonates alcalins, tandis que l'oxalate de *magnésium* passe à l'état d'oxyde. On sépare ce dernier par l'eau, où il est à peu près insoluble, tandis que les carbonates alcalins sont dissous. On acidifie légèrement par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec. On n'a plus, dès lors, que des chlorures alcalins.

Le magnésium peut être caractérisé comme il va être dit plus bas, par dissolution dans un peu d'acide chlorhydrique, sursaturation par l'ammoniaque et addition de phosphate d'ammonium ou de sodium. Il y a formation d'un précipité cristallin blanc de phosphate ammoniaco-magnésien.

En l'absence de sulfates et de sel de magnésium on pourrait simplifier beaucoup l'opération ; car il suffirait d'évaporer le liquide à siccité, de calciner modérément, de reprendre par un peu d'eau et de renouveler l'évaporation et la calcination, pour avoir des chlorures alcalins entièrement débarrassés de sels ammoniacaux.

Or, nous venons de voir comment on peut s'assurer de l'absence de sulfates ; il est également facile de constater sur une petite portion du liquide la présence ou l'absence de sel de magnésium. On y verse du phosphate de sodium ou d'ammonium et un excès d'ammoniaque. Si l'on n'observe aucun précipité, même collé aux parois de la fiole, après quelques heures de repos, on peut conclure à l'absence du sel de magnésium.

Lithium. — Les chlorures alcalins desséchés sont traités par un mélange d'alcool absolu et d'éther, qui ne dissout que le chlorure de lithium ; on filtre et lave par succion avec l'alcool éthéré. Le liquide est évaporé à sec ; puis on reprend

par quelques gouttes d'eau et on essaye une goutte au bout du fil de platine dans la flamme peu éclairante d'un brûleur Bunsen, où le chlorure de lithium est caractérisé par sa coloration rouge carmin, et, si on se sert du spectroscope, par une très belle raie carmin ($\lambda = 670,5$) et par une raie pâle rouge orangé ($\lambda = 589$) très voisine de celle du sodium.

On pourrait aussi reconnaître le lithium par voie humide en constatant que la solution concentrée forme un précipité avec le carbonate d'ammonium ou avec le phosphate d'ammonium ou avec le fluorure d'ammonium en solution ammoniacale très concentrée.

Pour reconnaître les quatre autres métaux alcalins, on peut employer deux méthodes différentes :

1re *méthode*. — Les chlorures lavés à l'alcool éthéré sont dissous dans un peu d'eau et la liqueur additionnée de bichlorure de platine et d'alcool, qui précipite le potassium, le rubidium et le cæsium à l'état de chlorures platiniques doubles formant un dépôt jaune cristallin.

Sodium. — Le sel de sodium n'est pas précipité. La solution est évaporée à sec ; après légère calcination, on reprend par un peu d'eau, qui dissout le chlorure de sodium seul ; on peut le faire cristalliser par évaporation en petits cubes visibles à la loupe ou porter une goutte de la liqueur dans la flamme du bec de Bunsen, qui est vivement colorée en jaune par le sel de sodium.

Potassium, rubidium, cæsium. — Les trois métaux qui constituent ce qu'on peut appeler le sous-groupe du potassium, se trouvent précipités à l'état de chloroplatinates insolubles dans l'alcool.

On peut les distinguer à l'aide du spectroscope, surtout après concentration des sels de cæsium et de rubidium, qui sont ordinairement en très faible quantité par rapport à celui de potassium. L'enrichissement peut être obtenu en faisant bouillir le précipité cristallin avec une petite quantité d'eau et

laissant déposer, décantant, puis renouvelant une ou plusieurs fois la même opération sur le précipité.

Les derniers dépôts cristallins seront examinés au spectroscope :

Le cæsium montre deux raies dans le bleu ($\lambda = 456$ et 459) et une raie dans le rouge ($\lambda = 621$) ;

Le rubidium, deux raies dans le bleu violet ($\lambda = 420,2$ et 421,6) et deux dans le rouge (629,7 et 780) ;

Le potassium, une raie dans le rouge ($\lambda = 768$) et une dans le bleu violet ($\lambda = 404,5$).

2e *Méthode*. — On peut traiter autrement la dissolution de chlorures restée insoluble dans l'alcool éthéré :

On dissout dans un peu d'eau et on constate qualitativement la présence du *sodium* par la coloration jaune donnée à la flamme du chalumeau.

En interposant entre la flamme et l'œil un verre bleu de cobalt, on distingue la coloration violette donnée par le sel de *potassium*.

En mêlant à une dissolution légèrement chlorhydrique de chlorure de bismuth, puis ajoutant de l'alcool, un précipité blanc peut faire reconnaître la présence du *cæsium*, qui est insolubilisé à l'état de chlorure double de cæsium et de bismuth (A. Carnot).

En ajoutant dans la liqueur un peu d'hyposulfite de calcium et de l'alcool concentré, il se fait un précipité jaune clair d'hyposulfite double de bismuth et de potassium. Il se ferait un sel semblable avec le rubidium, qui reste ainsi confondu avec le potassium (A. C.).

On reçoit sur un filtre les précipités des trois métaux alcalins, on les redissout dans l'eau et on chauffe le liquide à l'ébullition ; les hyposulfites doubles se décomposent en donnant un précipité noir de sulfure de bismuth mêlé de soufre, tandis que les métaux alcalins passent à l'état de sulfates. On filtre et on ajoute du sulfate neutre d'aluminium qui forme avec chacun d'eux un alun cristallisé.

L'alun de cæsium est trois ou quatre fois moins soluble que

celui de rubidium, qui l'est, lui-même, six fois moins que celui de potassium. Il est donc possible, en procédant par cristallisations fractionnées, d'enrichir assez les dépôts en cæsium et en rubidium, pour que les raies de ces métaux apparaissent dans le spectroscope.

Mais la méthode de l'hyposulfite convient plus particulièrement au cas où l'on aurait à rechercher une faible proportion de sel de potassium dans une grande quantité de sel de sodium. La précipitation par l'alcool concentré de l'hyposulfite double est un caractère très sensible pour le potassium.

---

§ 15.

RECHERCHE DES MÉTALLOÏDES

Nous avons déjà rencontré dans la première partie de ce chapitre, en nous occupant de la détermination des métaux, notamment dans les composés insolubles, un certain nombre d'acides formés par des métalloïdes ou par des métaux, et nous avons dû les caractériser aussitôt. Nous n'aurons pas à revenir ici sur les acides résultant de la peroxydation de métaux ou d'éléments dont la classification est indécise entre les métaux et les métalloïdes : manganèse, chrome, molybdène, tungstène, niobium, tantale, titane, vanadium, antimoine, arsenic, sélénium, tellure, etc.; mais nous nous occuperons des composés formés par les métalloïdes et particulièrement des sels, où ils jouent ordinairement le rôle d'acides.

La détermination préalable des divers métaux contenus

dans un mélange fournit souvent d'utiles indications pour la recherche des acides, certains acides ne pouvant se trouver en même temps que certaines bases dans une dissolution donnée.

Par exemple, dans une dissolution acide, l'existence d'un sel d'argent exclut toute possibilité de la présence d'acide chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique ou sulfhydrique. De l'acide sulfurique ne peut se trouver en même temps qu'un sel de baryum ou de strontium dans une solution acide ou neutre, ni avec un sel de plomb dans une solution faiblement acide.

Une substance qui se dissout dans l'eau sans réaction acide ne peut contenir ni fluor, ni acide phosphorique ou acide carbonique, si elle renferme d'autres bases que les alcalis.

Une solution sans réaction alcaline ne peut renfermer de sulfure, si l'on y a trouvé des métaux lourds, précipitables par l'hydrogène sulfuré.

On ne peut suivre, pour la recherche des acides, une marche systématique générale, qui permette de les répartir en un certain nombre de groupes distincts, comme nous l'avons fait pour les métaux. L'emploi du carbonate de sodium pour séparer les oxydes métalliques et n'avoir affaire qu'à des sels alcalins, celui de l'hydrogène sulfuré pour éliminer certains métalloïdes, modifieraient l'état d'oxydation de ceux qui restent dissous et les recherches ultérieures ne se feraient plus sur les mêmes acides.

On est donc obligé de recourir à plusieurs réactions successives et d'observer, à chaque fois, s'il ne se révèle pas de caractères distinctifs permettant de reconnaître tel ou tel acide. Une grande attention est nécessaire pour ne laisser échapper aucun d'entre eux.

Voie sèche. — Rappelons tout d'abord que les essais

pyrognostiques peuvent déjà fournir d'excellentes indications, surtout lorsqu'il n'existe qu'un seul ou un très petit nombre d'acides dans la matière. Les réactifs de voie humide viendront ensuite confirmer ou compléter ces premiers renseignements.

Nous nous bornerons ici à rappeler, en quelques mots, les caractères fournis par les essais au chalumeau et à la flamme concernant les métalloïdes.

I. — Dans le TUBE ÉTROIT ET FERMÉ A UN BOUT, on peu constater soit un dégagement gazeux, soit un sublimé caractéristique.

DÉGAGEMENT GAZEUX. — L'*oxygène* peut être dégagé par des oxydes métalliques, mais aussi par des sels : chlorates, bromates, iodates et certains azotates;

Le *peroxyde d'azote* (*vapeurs rutilantes*) par des azotates;

L'*anhydride sulfureux* par des sulfates ou des sulfites;

L'*acide sulfhydrique* par des sulfures décomposables;

L'*anhydride carbonique* par des carbonates ou par des matières organiques;

L'*oxyde de carbone* par des oxalates ou des formiates;

Le *cyanogène* par des cyanures;

L'*hydrogène phosphoré* par des phosphites ou des hypophosphites;

L'*acide fluorhydrique* par des fluorures hydratés.

SUBLIMÉ. — Un sublimé peut correspondre à :

Des sels ammoniacaux;

Du soufre;

De l'oxyde d'antimoine, de l'arsenic, des arséniures, de l'acide arsénieux, du sulfure d'arsenic;

Du chlorure, de l'iodure, du sulfure de mercure;

Du chlorure de plomb, de l'acide oxalique.

Les *matières organiques*, en général, noircissent par la chaleur, en se charbonnant. Les acides organiques combinés aux alcalis ou aux terres alcalines donnent naissance à des carbonates qui font ensuite effervescence aux acides.

L'emploi de bisulfate de potassium permet de caractériser, dans le tube bouché presque tous les acides volatils (p. 49).

II. — Dans le TUBE OUVERT AUX DEUX BOUTS, on peut reconnaître, au gaz qui se dégage ou au sublimé qui se forme, le soufre, le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine, le fluor (p. 51).

III. — L'ESSAI SUR LE CHARBON donne lieu à des phénomènes divers, qui désignent certains acides ou certains métalloïdes :

La *déflagration* est produite par les azotates ou les chlorates, bromates, iodates ;

L'*odeur* fait reconnaître le soufre, le sélénium, l'arsenic ;

Un *enduit sur le charbon* peut être produit par l'arsenic, l'antimoine, le tellure, le sélénium (p. 55).

Les composés du soufre (sulfures, sulfates, sulfites, hyposulfites...) sont caractérisés par la fusion réductive avec du carbonate de sodium sur le charbon ; il se produit du sulfure alcalin, *hépar*, qui, détaché du charbon, placé sur une lame ou une pièce d'argent et humecté d'eau, produit une tache noire. L'hépar traité par une goutte d'acide chlorhydrique dégage de l'hydrogène sulfuré. Des réactions analogues s'appliquent aux composés du sélénium et du tellure.

IV. — La *coloration de la flamme* par l'essai placé à l'extrémité du fil de platine peut faire reconnaître le sélénium, le tellure, l'arsenic, l'antimoine, l'acide phosphorique, l'acide borique (p. 62 et 63). — Une perle de sel de phosphore saturée d'oxyde de cuivre donne des colorations spéciales à la flamme avec les chlorures, bromures et iodures (p. 69).

La *silice* donne un squelette insoluble dans la perle de sel de phosphore.

V. — On peut aussi faire des observations utiles sur les métalloïdes en se servant de la flamme du bec Bunsen, avec

condensation sur la paroi d'une capsule refroidie ; on obtient un enduit métallique ou un enduit d'oxydes avec l'arsenic, l'antimoine, le sélénium, le tellure ; on peut caractériser ces éléments d'une façon plus nette encore en transformant les oxydes en iodures ou en sulfures ; on peut aussi se servir de la coloration donnée à la flamme de Bunsen par les substances qui colorent la flamme du chalumeau.

Ces diverses réactions pyrognostiques pourront être appliquées, soit directement aux substances solides que l'on peut avoir à examiner, soit au résidu de leur traitement par l'eau, soit au produit de l'évaporation à sec de leur dissolution dans l'eau.

Voie humide. — Occupons-nous maintenant des essais par la voie humide, destinés à faire reconnaître la nature des acides ou des métalloïdes contenus dans un mélange.

Il convient de distinguer le cas où l'on n'a affaire qu'à des composés minéraux et le cas où le mélange renferme des substances organiques. Celles-ci seront caractérisées de la façon la plus simple par l'essai de voie sèche, que nous venons de rappeler : la calcination en tube fermé donnant lieu au noircissement de la matière et à la production de carbonates, s'il y a des sels alcalins ou alcalino-terreux à acides organiques.

Nous nous occuperons d'abord des acides minéraux et ensuite des principaux acides organiques que l'on a occasion de rencontrer avec les substances minérales.

Souvent, sans avoir besoin de reconnaître ces acides, il importe de pouvoir les détruire, parce qu'ils peuvent gêner beaucoup ou même empêcher ou masquer les réactions caractéristiques des sels minéraux. On y réussit, soit en brûlant lentement par l'oxygène de l'air dans une capsule ou en fondant avec un peu de nitre dans un petit creuset de platine, soit en traitant par voie humide, dans un petit ballon, avec du chlorate de potassium et de l'acide chlorhydrique, ou

avec $\frac{1}{4}$ acide azotique et $\frac{3}{4}$ acide sulfurique ; dans certaines occasions, on peut brûler la matière organique en chauffant avec du permanganate de potassium en liqueur acide ou alcaline. Mais il faudra naturellement, dans la suite des recherches, tenir compte des réactifs introduits pour l'élimination des matières organiques, et l'on ne pourra plus songer à retrouver un certain nombre d'acides décomposables, soit par les réactifs oxydants employés, soit par la chaleur. On devra, d'ailleurs, choisir le procédé de combustion, par voie humide ou par voie sèche, qui exposera le moins à une perte des matières volatiles que l'on se propose de rechercher.

1er Cas. — Acides minéraux.

(En l'absence d'acides organiques.)

Les principaux essais à exécuter pour reconnaître différents acides minéraux consistent à traiter les parties distinctes de la matière :

Par l'acide sulfurique faible ;
Par l'acide sulfurique concentré ;
Par l'hydrogène sulfuré ;
Par l'azotate de baryum ;
Par l'azotate d'argent.

La dernière opération peut être complétée par une réduction ultérieure.

Le traitement par l'acide sulfurique peut être fait sur une dissolution aqueuse de la matière, ou, au besoin, sur la matière elle-même, soluble ou insoluble dans l'eau. Les traitements suivants exigent que l'on ait affaire, non pas à une matière solide, mais à une dissolution. D'ailleurs, les réactions seraient troublées par la présence de bases métalliques et surtout de métaux lourds ; on devra donc les éliminer par ébullition avec un très léger excès de carbonate alcalin et par filtration, de manière à séparer tous les carbonates ou hydrates insolubles et à ne laisser dans la liqueur à essayer que des sels alcalins.

Traitement par l'acide sulfurique étendu.

La solution primitive est placée dans un tube d'essai, puis additionnée d'acide sulfurique étendu.

A) On peut reconnaître plusieurs acides par l'effervescence et le dégagement de certains gaz, par exemple :

1° Vapeurs nitreuses rutilantes: *acide azoteux ;*

2° Gaz jaune verdâtre à odeur de chlore : *acide hypochloreux;*

3° Gaz irritant à odeur de soufre brûlé : *acide sulfureux;*

4° Gaz à odeur d'œufs pourris : *acide sulfhydrique;*

5° Gaz sulfureux, avec dépôt de soufre : *acide hyposulfureux ;*

6° Gaz sulfhydrique, avec dépôt de soufre : *polysulfures;*

7° Gaz carbonique, troublant l'eau de chaux : *carbonates.*

B) Il peut se former un précipité, sans effervescence :

1° Blanc, gélatineux, insoluble dans un excès d'acide : *acide silicique;*

2° Blanc, gélatineux, soluble dans un excès d'acide : *alumine;*

3° Blanc, insoluble, devenant bleu par addition de zinc : *acide tungstique;*

4° Blanc, insoluble, devenant bleu, puis brun noir, par addition de zinc : *acide molybdique.*

On ne perdra pas de vue, d'ailleurs, que certaines bases (oxyde de plomb, baryte, strontiane, chaux) fournissent des sulfates blancs insolubles ou peu solubles.

Traitement par l'acide sulfurique concentré.

La substance primitive solide, ou une partie du résidu provenant de l'évaporation d'une solution, est introduite dans un tube d'essai avec un excès d'acide sulfurique concentré ; on

ferme avec un bouchon muni d'un tube de dégagement et l'on chauffe avec précaution.

Il se dégage un gaz :

A) Gaz fumant à l'air et incombustible :

1° Incolore et corrodant le verre : *acide fluorhydrique;*

2° Incolore, ne corrodant pas le verre : *acide chlorhydrique;*

3° Coloré en rouge brun ou violet : *brome* ou *iode;*

4° Coloré en rouge brun, odeur nitreuse : *acide azoteux;*

5° Incolore, passant au rouge brun par addition de cuivre : *acide azotique.*

Pour caractériser spécialement l'*acide azotique*, on ajoute un excès d'acide sulfurique concentré à une petite portion de la liqueur primitive, et l'on place dans le mélange froid un cristal de sulfate ferreux qui se colorera en brun en présence d'une petite quantité d'*azotate*. Cette réaction est entravée par la présence des acides chlorique, chromique et iodhydrique.

B) Gaz ne fumant pas à l'air et incombustible :

1° Coloré en vert jaunâtre, odeur suffocante : *acide chloreux ;*

2° Coloré en vert, jaunit l'acide sulfurique, peut provoquer une détonation par la chaleur : *acide chlorique*;

3° Coloré en rouge orangé, mélange de brome et d'oxygène : *acide bromique ;*

4° Odeur sulfureuse, se dégage à froid : *acide sulfureux;*

5° Odeur sulfureuse, à froid, avec dépôt de soufre : *acide hyposulfureux;*

6° Odeur sulfureuse, à chaud seulement : *acide hyposulfurique;*

7° Odeur sulfureuse, à chaud, avec dépôt de soufre dû à la réduction exercée sur l'acide sulfurique : *acide hypophosphoreux.*

Tous les composés du phosphore (y compris les phosphates), placés dans un tube à essai et chauffés en présence de sodium

ou de magnésium, donnent un phosphure décomposable par l'eau, avec dégagement d'hydrogène phosphoré à odeur caractéristique, et noircissant le papier imprégné d'azotate d'argent.

C) Gaz combustible :

1° Odeur d'œufs pourris, donne un enduit jaune en brûlant incomplètement : *acide sulfhydrique;*

2° Odeur de choux pourris, donne un enduit orange : *acide sélénhydrique:*

3° Odeur de raves pourries, donne un enduit noir : *acide tellurhydrique;*

4° Odeur d'amandes amères, flamme violacée : *acide cyanhydrique.*

Ce dernier caractère se rapportant également aux acides *ferricyanhydrique*, *ferrocyanhydrique*, *nitroprussique* et *sulfocyanique*, on essayera de les caractériser en ajoutant de l'azotate d'argent à une petite portion de la liqueur primitive. Il pourra s'y produire :

1° Précipité orangé, insoluble dans l'acide azotique, dépôt bleu (bleu de Turnbull), par addition de sulfate ferreux : *acide ferricyanhydrique;*

2° Précipité couleur chair, insoluble dans l'acide azotique, coloration violet pourpre avec les sulfures de potassium et de sodium : *acide nitroprussique;*

3° Précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique, dépôt bleu (bleu de Prusse) par addition de perchlorure de fer, dépôt rouge brun par le sulfate de cuivre : *acide ferrocyanhydrique;*

4° Précipité blanc, coloration rouge par l'acide azotique et le perchlorure de fer : *acide sulfocyanique.*

Traitement par l'hydrogène sulfuré.

On doit avoir préalablement, comme nous l'avons dit plus haut, séparé par ébullition avec un faible excès de carbonate de sodium et filtration toutes les bases métalliques dont les

hydrates ou les carbonates sont insolubles. On n'agira plus désormais que sur les sels alcalins solubles. On acidifie légèrement par l'acide acétique et l'on détermine ainsi la précipitation plus ou moins complète des acides silicique, tungstique, molybdique et titanique.

Après filtration, s'il y a lieu, une partie de la solution acide est soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré. Ce réactif permet de reconnaître et de précipiter les acides arsénieux, arsénique, antimonieux, antimonique, stannique, molybdique, tungstique, vanadique, retrouvés déjà dans la recherche des bases.

Les sulfures précipités pourront contenir du soufre libre dû à la réduction d'un certain nombre d'acides (sulfureux, azoteux, azotique, chlorique, chromique, manganique).

Il peut aussi se produire, dans certains cas, si le courant d'hydrogène sulfuré a été de peu de durée, une petite quantité d'iode provenant de la réduction d'acide iodique ou d'acide periodique. Par une action plus prolongée, il y aurait transformation en acide iodhydrique.

L'iode libre colore la liqueur en brun et se caractérise facilement par le bleuissement de l'empois d'amidon.

Les sulfures sont reçus sur un filtre et lavés; si l'on constate la présence de l'iode dans les eaux de lavage par la coloration de l'empois d'amidon, on pourra en débarrasser entièrement le précipité en terminant le lavage avec de l'alcool.

Les sulfures d'arsenic, d'étain, d'antimoine, de molybdène, etc., pourront être mêlés de sélénium et de tellure, si la solution contient des sélénites ou des tellurites. Ces divers éléments seront séparés par l'une des méthodes indiquées pour la recherche des éléments métalliques du premier groupe (page 240).

La liqueur, débarrassée des sulfures par filtration, est neutralisée par l'ammoniaque et on y ajoute du sulfure d'ammonium; il se fait alors un précipité d'oxyde de chrome ou de sulfure de manganèse, si la substance essayée contenait l'un

des acides *chromique*, *manganique* ou *permanganique*. On appliquera au précipité la méthode de séparation décrite page 239.

On décompose les sulfosels par l'acide acétique, afin de précipiter entièrement le *tungstène*, le *molybdène*, le *vanadium*, le *sélénium*, le *tellure*, dans le cas où il s'en trouverait dans la dissolution, et on les caractérise comme il est dit pages 244 et 253.

Il n'y a lieu d'employer les réactifs sulfurés que si l'on a reconnu, dans les premiers essais, la présence de ces éléments ou celle de manganèse, chrome, étain, antimoine.

Après les avoir éliminés, on porte le liquide à l'ébullition pour chasser complètement l'hydrogène sulfuré, puis on filtre pour enlever le soufre précipité.

Mais, en l'absence de ces divers éléments et si l'on n'a pas eu de précipitation par l'hydrogène sulfuré, le sulfure d'ammonium et l'acide acétique, il conviendra de prendre, pour les essais suivants, une nouvelle portion de la liqueur acétique qui n'a pas reçu de réactifs sulfurés.

Emploi de l'azotate de baryum.

Le liquide clair, rendu très faiblement ammoniacal, est additionné à chaud d'azotate de baryum, tant qu'il se produit un précipité, en évitant d'employer un essai de réactif.

On peut supposer que ce précipité contienne le baryum à l'état de sulfate, sulfite, hyposulfite, sélénite, séléniate, tellurite, tellurate, phosphate, phosphite, silicate, borate, fluorure.

Le précipité obtenu est lavé soigneusement, puis on en prend différentes portions pour les divers essais.

A) Une partie est traitée par l'acide sulfurique concentré, qui produira le dégagement d'un gaz :

1° Fumant, corrodant le verre : *acide fluorhydrique;*

2° Fumant, décomposable par l'eau avec dépôt de silice : acides *fluorhydrique* et *silicique;*

3° Non fumant, à odeur de soufre brûlé : acide *sulfureux* ou *hyposulfureux;*

4° Non fumant, à odeur piquante, troublant une goutte d'eau de chaux suspendue à l'extrémité d'une baguette de verre : *acide oxalique.*

B) Une autre partie du précipité est traitée par une solution d'azotate d'ammonium; après agitation et repos, on décante dans une petite fiole à part et on ajoute un peu d'acide sulfurique étendu; s'il se fait un trouble blanc indiquant la formation de sulfate de baryum, on sera en droit de soupçonner la présence dans le premier précipité d'une certaine quantité de borate de baryum, ce sel étant soluble dans l'azotate ammoniacal.

Pour caractériser nettement l'*acide borique*,[1] on prend un peu de précipité barytique; on le porte, au bout d'un fil de platine, sur le côté d'une flamme peu éclairante du bec Bunsen, sans l'y faire pénétrer. L'acide borique, mis en liberté et volatilisé, colorera en vert la portion voisine de la flamme. Un autre mode d'essai consiste à ajouter à la matière un mélange de bisulfate de potassium et de fluorure de calcium et à porter dans la flamme du bec Bunsen ; le fluorure de bore dégagé produira la coloration verte caractéristique.

Nous indiquerons ailleurs d'autres procédés très sensibles pour reconnaître l'acide borique.

C) Une autre portion du précipité barytique est traitée par l'acide chlorhydrique étendu; on sépare la partie insoluble de la partie dissoute.

1° Dans celle-ci, l'*acide phosphorique* fournit un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, si l'on ajoute à la liqueur du citrate d'ammonium, de l'ammoniaque en excès et ensuite un mélange de chlorures de magnésium et d'ammonium.

Une réaction plus sensible est produite par l'addition d'azotate d'ammonium et de molybdate d'ammonium en solution azotique ; il se fait une coloration jaune et ensuite

un précipité jaune de phosphomolybdate d'ammonium, soluble dans l'ammoniaque.

2° La même solution, traitée dans un tube à essai par de l'acide sulfurique et du zinc, dégage de l'hydrogène phosphoré à odeur alliacée et noircissant le papier imprégné d'azotate d'argent, si elle contient de l'*acide phosphoreux*.

3° Les acides *sulfureux*, *hyposulfureux*, *oxalique* et *fluorhydrique*, dont les sels barytiques sont également dissous dans l'acide chlorhydrique, ont été déjà caractérisés dans l'essai A (page 289).

Le résidu, resté insoluble dans l'acide chlorhydrique, est fondu au creuset de platine avec du carbonate de sodium. La masse refroidie est traitée par l'eau chaude, on acidifie par l'acide chlorhydrique et l'on évapore à sec.

1° Une reprise par l'eau légèrement chlorhydrique laisse insoluble l'*acide silicique;*

2° La liqueur filtrée est additionnée de chlorure de baryum, puis d'un petit excès d'acide chlorhydrique et portée à l'ébullition. Un précipité blanc montre la présence de l'*acide sulfurique;*

3° La liqueur chlorhydrique, débarrassée du sulfate de baryum, pourrait encore contenir de l'*acide sélénique*, dont le sel barytique est assez soluble dans l'acide chlorhydrique (si l'on n'a pas précédemment fait emploi des réactifs sulfurés). On le reconnaît en chauffant avec l'acide chlorhydrique, puis faisant passer un courant de gaz sulfureux, qui forme un précipité rouge de sélénium.

Emploi de l'azotate d'argent.

Ce réactif peut être versé dans la solution acétique, qui a subi ou non l'action de l'hydrogène sulfuré, ou bien dans la solution ammoniacale d'où l'on a eu à séparer divers précipités barytiques, mais alors après addition d'un léger excès d'acide azotique.

Lorsqu'on ajoute l'azotate d'argent, il se fait un précipité de

couleur variable, qu'on rassemble, qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave à l'eau bouillante. On l'introduit ensuite dans une petite cornue tubulée, munie d'un tube à dégagement, qui plonge dans l'eau; on y met aussi de l'eau, de l'acide sulfurique et un peu de zinc, et on chauffe légèrement, afin de distiller les acides cyanhydrique et sulfhydrique, qui sont peu solubles dans l'eau chaude (A), tandis que la presque totalité des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique resteront dans la cornue (B).

(A) Dans une partie de la solution aqueuse froide, où se sont condensées les vapeurs, on ajoute de la potasse, pour former du cyanure de potassium, puis un mélange de sels ferreux et ferrique, enfin de l'acide chlorhydrique en léger excès. Celui-ci redissout le précipité d'oxydes produit par la potasse et détermine la séparation d'un précipité bleu, s'il y a de l'*acide cyanhydrique* (bleu de Prusse).

Dans une seconde partie de la solution, la présence d'*acide sulfhydrique* se reconnaîtra aisément par l'addition de quelques gouttes d'azotate d'argent, formant aussitôt un précipité noir.

(B) Il reste à chercher les trois acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, qui peuvent se trouver avec le sulfate de zinc dans la cornue. On y réussit bien par la méthode que nous avons fait connaître tout récemment (1).

En ajoutant à la solution claire quelques gouttes d'acide sulfurique saturé de vapeurs nitreuses, l'iode seul est mis en liberté; on le sépare en agitant avec quelques centimètres cubes de sulfure de carbone, qui se colore en violet.

La liqueur décantée est additionnée d'acide chromique, puis chauffée vers 100° dans une petite fiole bouchée à l'émeri; après refroidissement, on sépare le brome par le sulfure de carbone, qui se colore en jaune. Si la coloration communiquée par le brome est peu visible, il suffit d'agiter, avec une solution d'iodure de potassium, le sulfure de carbone séparé

(1) A. Carnot. *C. R.* 17 janvier 1898.

de la liqueur chromique. Le brome se trouve remplacé par l'iode, dont la dissolution fournit une teinte rose ou violette beaucoup plus sensible. La caractérisation d'une faible quantité de brome sera plus nette encore si l'on porte à 100°, dans un tube à essai, un peu de la solution chromique, au-dessus de laquelle on tient suspendu un papier à la fluorescéine, qui vire du jaune au rose en présence de traces de brome (1).

Après deux ou trois épuisements successifs par le sulfure de carbone, la liqueur chromique reçoit quelques gouttes d'azotate d'argent et une petite quantité d'acide azotique pour dissoudre le chromate d'argent qui tend à se former. Un précipité blanc, s'agglomérant par la chaleur et noircissant à la lumière, caractérise l'*acide chlorhydrique.*

Emploi d'un réducteur

La recherche des composés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode doit être faite ou sur la solution alcaline, obtenue directement par ébullition de la substance ou de sa solution aqueuse avec le carbonate de sodium, ou sur la solution barytique, si toutefois l'on n'a pas, auparavant, employé de réactifs sulfurés. La solution est neutralisée par l'acide azotique et traitée par l'azotate d'argent, qui précipite les sulfure, cyanure, chlorure, bromure et iodure.

On filtre et on réduit les chlorates, bromates, iodates et periodates par un courant de gaz sulfureux. (L'acide perchlorique seul, restant inaltéré par ce réducteur, devrait être recherché dans la liqueur par évaporation à sec et calcination avec du carbonate de sodium et du charbon, enfin, dissolution par l'eau et précipitation du chlorure d'argent).

On recueille le précipité blanc, qui contient aussi du sulfate de baryum et, après lavage, on l'introduit dans un petit ballon avec un excès d'ammoniaque et un peu de zinc. Sous l'influence d'une douce chaleur, l'argent se trouve insolubilisé

(1) Baubigny. *C. R.* 2 novembre 1897.

à l'état métallique, tandis que les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique passent en solution. Le liquide clair décanté dans une capsule de porcelaine est évaporé à sec, et le résidu repris par l'eau. La liqueur, après filtration, permet la recherche successive de l'iode, du brome et du chlore en appliquant la méthode décrite page 292, paragraphe B (A. Carnot).

2° Cas. — Présence d'acides organiques.

Envisageons maintenant le cas où les essais par voie sèche ont démontré la présence d'acides organiques par le noircissement de la matière dans le tube fermé (page 281).

Traitement par l'hydrogène sulfuré.

On appliquera tout d'abord, sans modification, la méthode décrite sous ce même titre dans le cas des acides inorganiques (page 287), c'est-à-dire qu'on procédera successivement à l'ébullition avec le carbonate de sodium et à la précipitation par l'hydrogène sulfuré en solution acide ou ammoniacale.

Emploi du chlorure de calcium.

L'addition d'azotate de baryum en solution faiblement ammoniacale, recommandée pour les acides minéraux seuls, est ici remplacée par l'addition de chlorure de calcium, avec un peu de sel ammoniac.

Après agitation et repos d'une demi-heure, on recueille sur un filtre et on lave le précipité, tandis que la solution claire est conservée pour d'autres essais.

A. — Le précipité plus ou moins complexe est mis en digestion à froid dans une solution de soude. La solution alcaline filtrée, légèrement étendue d'eau et portée à l'ébullition, peut donner un précipité, s'il y a de l'*acide tartrique*.

Pour s'en assurer, on filtre chaud et on introduit le précipité dans un tube d'essai avec un peu d'ammoniaque et un cristal d'azotate d'argent. Si, en chauffant lentement, les parois du tube se recouvrent d'un dépôt miroitant d'argent réduit, la présence de l'acide tartrique se trouve confirmée.

B. — La solution, séparée du tartrate de calcium, est additionnée de trois volumes d'alcool et d'une petite quantité de chlorure de calcium.

Le précipité est recueilli et lavé avec de l'alcool étendu de son volume d'eau; la solution claire est mise de côté pour l'essai au perchlorure, tandis que le précipité lavé est dissous directement sur le filtre par de l'acide chlorhydrique étendu.

1° La solution chlorhydrique est rendue faiblement ammoniacale, puis portée à l'ébullition; un dépôt lourd, blanc, se produira dans le cas d'*acide citrique*.

2° Après filtration du liquide bouillant, on laisse refroidir et on ajoute trois volumes d'alcool. S'il se fait un précipité, on le lave à l'alcool étendu, on dessèche, puis on attaque dans une capsule de porcelaine, par un excès d'acide azotique concentré.

Après évaporation à siccité, on reprend par une solution bouillante de carbonate de sodium, on filtre, sursature légèrement par l'acide acétique et partage la liqueur en deux.

a. Dans une partie, on verse une dissolution de sulfate de calcium, qui produira un dépôt blanc d'oxalate de calcium. Ce dépôt montre que la liqueur primitive renfermait de l'*acide malique*, qui a été transformé par l'acide azotique en acide oxalique.

b. Dans la seconde partie de la liqueur acétique on ajoute du perchlorure de fer, qui fournira un précipité rouge brunâtre pâle, s'il y a de l'*acide succinique*.

Emploi du perchlorure de fer.

La solution alcoolique, séparée du dépôt de sels calciques insolubles, est portée à l'ébullition pour éliminer l'alcool, puis refroidie et neutralisée exactement par l'acide chlorhydrique.

Une addition de perchlorure de fer donnera un précipité floconneux brun clair en présence d'*acide benzoïque.*

Pour éviter toute erreur, on fait digérer dans une solution ammoniacale chaude le précipité soigneusement lavé ; on filtre, évapore presque à siccité et ajoute un excès d'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque doit rester insoluble sous forme de poudre blanche.

Recherche des acides formique et acétique.

1° Une partie de la solution primitive est acidulée par l'acide chlorhydrique et additionnée de bichlorure de mercure ; s'il y a de l'*acide formique*, il se produira un dépôt blanc de protochlorure. On contrôlera ce résultat en ajoutant un excès d'azotate d'argent à la même solution, éliminant, par filtration, les composés insolubles et chauffant à l'ébullition le liquide filtré. Un dépôt noir d'argent métallique devra se produire.

2° La substance solide à examiner (ou le résidu sec qu'elle laisse par dissolution et évaporation, en présence d'un excès de carbonate de sodium, si la solution est acide) est chauffée dans un petit tube de verre avec de l'acide sulfurique et de l'alcool. L'acide acétique sera caractérisé par la production de l'odeur pénétrante de l'éther acétique, surtout sensible si l'on agite pendant le refroidissement.

Nous donnons dans le chapitre suivant, comme moyen de contrôle, les caractères les plus importants auxquels on peut avoir recours pour reconnaître avec certitude les éléments isolés par l'application des méthodes précédentes pour la recherche des métaux et des métalloïdes.

CHAPITRE VI

CARACTÈRES PRINCIPAUX

DES BASES ET DES ACIDES

CORRESPONDANT AUX DIVERS ÉLÉMENTS

§ 16.

Aluminium.

1° *Sulfures alcalins.* — Précipité blanc d'hydrate, accompagné d'un dégagement d'acide sulfhydrique.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, mais reproduit par addition de chlorure d'ammonium.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc d'hydrate, très peu soluble dans un excès de réactif.

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif et accompagné d'un dégagement d'anhydride carbonique.

5° *Hyposulfite de sodium.* — Précipité blanc grenu par ébullition.

6° *Phosphate de sodium* ou *d'ammonium.* — Précipité blanc, gélatineux, par ébullition en liqueur faiblement acétique.

7° *Sulfate de potassium.* — Précipité cristallin dans les solutions concentrées.

Voir la réaction fournie au chalumeau par l'emploi de l'azotate de cobalt (page 75).

Antimoine.

I. — Sels antimonieux.

1° *Eau.* — Précipité blanc d'oxychlorure, si la solution chlorhydrique n'est pas très acide et ne contient pas d'acide tartrique ou oxalique.

2° *Acide sulfhydrique.* — Précipité jaune orangé, soluble dans l'acide chlorhydrique chaud et concentré, presque insoluble dans l'ammoniaque.

3° *Sulfures alcalins.* — Précipité jaune orangé, soluble dans un excès de réactif, reproduit quand on acidifie légèrement.

4° *Potasse*, *soude*, *ammoniaque* et *carbonates alcalins.* — Précipité blanc d'hydrate, soluble dans un excès de potasse ou de soude, insoluble dans l'ammoniaque, soluble difficilement et à chaud dans le carbonate de sodium.

5° *Hyposulfite de sodium.* — A l'ébullition, précipité rouge vif.

II. — Antimoniates.

1° *Acide sulfhydrique.* — Précipité jaune orangé pâle, si la solution ne contient pas d'alcalis libres; soluble dans les sulfures alcalins.

2° *Acide chlorhydrique.* — Précipité blanc d'hydrate, soluble dans un excès de réactif.

3° *Acide azotique* ou *sulfurique.* — Même précipité, insoluble à froid, soluble à chaud dans un excès de réactif.

4° *Azotate d'argent.* — Précipité gris brun d'oxyde d'argent, soluble dans l'ammoniaque.

Argent.

1° *Acide sulfhydrique* et *sulfures alcalins.* — Précipité noir, insoluble dans les acides étendus, dans les alcalis et les sulfures alcalins; soluble dans l'acide azotique concentré et dans le cyanure de potassium bouillant.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité brun d'oxyde d'argent, inso-

luble dans un excès de réactif, très soluble dans l'ammoniaque.

3° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc jaunâtre, qui, lavé à l'eau, devient blanc.

4° *Ammoniaque.* — Précipité brun, très soluble dans un excès de réactif, ne se formant pas dans les dissolutions primitivement acides.

5° *Acide chlorhydrique.* — Précipité blanc, devenant violacé, puis gris et noir à la lumière ; soluble dans l'ammoniaque, les hyposulfites et les cyanures, insoluble dans l'acide azotique.

6° *Chromate de potassium.* — Précipité rouge brun, facilement soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque.

7° *Arséniate de sodium.* — Précipité brun ou rouge brique, mais seulement en liqueur neutre.

Arsenic.

I. — Arsénites.

1° *Acide sulfhydrique.* — Précipité jaune immédiat dans les solutions chlorhydriques. Les solutions alcalines ne précipitent pas. Le sulfure d'arsenic est soluble dans les alcalis, les carbonates et les sulfures alcalins, l'ammoniaque et le carbonate d'ammonium. Les bisulfites le dissolvent également. L'acide chlorhydrique concentré et bouillant l'attaque à peine. L'acide azotique bouillant le décompose et le dissout facilement.

2° *Azotate d'argent.* — Précipité jaune, soluble dans l'acide acétique, l'acide azotique et l'ammoniaque ; faiblement soluble dans les azotates alcalins. La dissolution ammoniacale d'azotite d'argent donne à chaud, après addition de potasse, un dépôt miroitant d'argent.

3° *Sulfate de cuivre.* — Précipité vert clair, soluble dans la potasse et l'ammoniaque.

II. — Arséniates.

1° *Acide sulfhydrique.* — Précipité jaune, présentant les

mêmes caractères que celui produit avec les arsénites, mais se formant plus lentement.

2° *Azotate d'argent.* — Précipité rouge brique, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque, un peu soluble dans l'azotate d'ammonium. La solution ammoniacale ne dépose pas d'argent métallique par ébullition.

3° *Sulfate de cuivre.* — Précipité vert bleuâtre.

4° *Mixture magnésienne.* — Précipité blanc, cristallin, se formant dans les mêmes conditions que le phosphate ammoniaco-magnésien, en présence d'un excès d'ammoniaque.

5° *Réactif molybdique.* — Précipité jaune, cristallin, ne se formant bien qu'en chauffant la solution azotique.

6° Les composés oxygénés de l'arsenic, introduits dans un appareil dégageant de l'hydrogène, produisent, dans l'intérieur du tube de dégagement chauffé, des anneaux miroitants noir brun, d'arsenic métallique. La flamme d'hydrogène arsénié, écrasée par un corps froid, laisse également un dépôt d'arsenic. Les sels d'antimoine produisant la même réaction, on remarquera que l'hypochlorite de sodium dissout les taches d'arsenic seulement. Si l'on attaque les taches d'arsenic par une goutte d'acide azotique, on obtiendra après évaporation à sec, par addition d'azotate d'argent très faiblement ammoniacal, un précipité rouge brique d'arséniate d'argent. L'antimoine se transforme dans les mêmes conditions en acide antimonique, sans action sur le sel d'argent.

Azote.

I. — AZOTATES.

1° *Acide sulfurique et tournure de cuivre.* — Dégagement, à chaud, de vapeurs orangées, bleuissant le papier de gaïac et le papier amidonné imprégné d'iodure de potassium.

2° *Acide sulfurique et sulfate ferreux.* — Coloration brune.

3° *Acide chlorhydrique et sulfate d'indigo.* — Décoloration à chaud.

4° *Phénol* en dissolution dans l'acide sulfurique (10 parties).

— Ce réactif en agissant sur un azotate solide produit de l'acide picrique. En étendant d'eau et saturant par l'ammoniaque, on obtient une solution colorée en jaune par le nitrophénate d'ammonium. Cette réaction permet de reconnaître les azotates en présence des chlorates et des perchlorates, si l'on a pris soin de détruire complètement les azotites par addition de chlorure d'ammonium et ébullition.

II. — Azotites.

1° *Acide sulfurique* étendu. — Dégagement, à froid, de bioxyde d'azote, que l'oxygène de l'air transforme en vapeurs rutilantes.

2° *Acide sulfurique et sulfate ferreux.* — Coloration brune.

3° *Empois d'amidon et solution d'iodure de potassium.* — Coloration bleue. (L'acide iodique, le peroxyde de fer agissent de même.)

4° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau.

5° *Phénol* en dissolution dans l'acide acétique cristallisable (12 parties). — Réaction analogue à celle produite sur les azotates par le phénol en solution sulfurique. Applicable à la recherche des azotites en présence des azotates, des chlorates et des perchlorates.

III. — Sels ammoniacaux.

1° Chauffés avec un *alcali* ou une *terre alcaline*, ils dégagent de l'ammoniaque (odeur, bleuissement du papier de tournesol rouge, fumées blanches à l'approche d'une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide acétique).

2° *Chlorure de platine.* — Précipité jaune cristallin peu soluble dans l'eau et surtout dans l'alcool.

3° *Phosphomolybdate de sodium.* — Formation d'un précipité jaune dans les solutions de sels ammoniacaux, même assez étendues et acidifiées par l'acide azotique. Réaction sensible.

4° *Réactif de Nessler.* — Formation dans la solution neutre ou alcaline d'un précipité brun rouge ou, tout au moins, d'une coloration jaune, quand il n'y a que de simples traces d'ammoniaque. Réaction très sensible.

Baryum.

1° *Alcalis caustiques.* — Précipité blanc, soluble dans l'eau.

2° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Acide hydrofluosilicique.* — Précipité incolore, cristallin, se déposant rapidement ; se dissolvant sensiblement dans les acides azotique et chlorhydrique, complètement insoluble dans l'eau additionnée de son volume d'alcool.

4° *Acide sulfurique* et *sulfates.* — Précipité pulvérulent, blanc et lourd, insoluble dans les alcalis, à peine soluble dans les acides ; employer, de préférence, le sulfate de calcium pour produire cette réaction.

5° *Oxalate d'ammonium.* — Précipité blanc facilement soluble dans les acides, peu dans des sels ammoniacaux.

6° *Chromate de potassium.* — Précipité jaune clair, facilement soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, presque insoluble dans les acides acétique et chromique.

7° *Flamme de l'alcool.* — Coloration verte, surtout avec les sels solubles.

Voir la coloration de la flamme du chalumeau ou du bec Bunsen (pages 63 et 100).

Bismuth.

1° *Acide sulfhydrique* et *sulfures alcalins.* — Précipité noir, insoluble dans les acides étendus, les alcalis libres, sulfurés ou cyanurés ; soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant. Les solutions trop acides ne sont pas précipitées par l'hydrogène sulfuré.

2° *Alcalis* et *ammoniaque.* — Précipité blanc insoluble dans un excès de réactif.

3° *Carbonates alcalins* et *carbonate d'ammonium.* — Même caractère ; le précipité est insoluble dans le cyanure de potassium (différence avec le cuivre et le cadmium).

4° *Chromate* et *bichromate de potassium.* — Précipité jaune, soluble dans l'acide azotique, insoluble dans la potasse (différence avec le plomb).

5° *Iodure de potassium.* — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

6° *Eau.* — Décomposition des sels peu acides avec dépôt d'un sel blanc basique insoluble. Le chlorure de bismuth est le plus sensible à cette réaction, qui n'est pas empêchée par la présence de l'acide tartrique (différence avec l'antimoine).

Eau oxygénée et ammoniaque. — Précipité jaune brun de peroxyde de bismuth.

Voir les auréoles et grains métalliques obtenus sur le charbon par l'emploi du chalumeau (page 57).

Bore.

BORATES.

1° *Chlorure de baryum* ou *de calcium* — Précipité blanc, soluble dans une grande quantité d'eau, dans les acides et les sels ammoniacaux.

2° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc dans les solutions concentrées, d'un gris jaunâtre dans les solutions étendues, soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque.

Flamme. — La flamme de l'alcool se colore en vert, lorsqu'elle contient de l'acide borique libre.

La flamme incolore du bec Bunsen est colorée en vert sur le bord, lorsqu'on approche un essai contenant du borate, après l'avoir humecté d'acide sulfurique.

Voir également la coloration de la flamme du chalumeau (page 63).

Brome.

I. — BROMATES.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc jaunâtre de bromate, insoluble dans l'acide azotique étendu, soluble dans l'ammoniaque.

2° *Acide sulfurique concentré.* — Dégagement d'oxygène et de vapeurs de brome par l'action de la chaleur. A froid, la solution se colore en jaune par mise en liberté de brome, que l'on peut réunir à l'aide du chloroforme ou du sulfure de carbone.

II. — Bromures.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc jaunâtre, insoluble dans l'acide azotique, un peu soluble dans l'ammoniaque, très soluble dans le cyanure de potassium.

2° *Azotate de palladium.* — Précipité brun rouge de bromure, se formant lentement dans les solutions étendues, pourvu qu'elles soient neutres et ne renferment pas une quantité notable de chlorure alcalin.

3° *Eau de chlore.* — Coloration jaune ou orangée, que le chloroforme enlève aux liquides avec lesquels on l'agite.

4° *Acide sulfurique concentré.* — A chaud, dégagement de vapeurs de brome rouge orangé.

5° *Sulfate de cuivre.* — Pour caractériser la présence du brome dans un mélange salin, on introduit dans un tube à essai une dissolution concentrée du sel, avec 0g,6 de permanganate ; on chauffe pour transformer en iodates les iodures qui pourraient exister dans le mélange ; on introduit finalement 15 centimètres cubes d'une solution saturée de sulfate de cuivre et on place à l'ouverture du tube un papier de fluorescéine mouillé. La plus légère trace de vapeur de brome produit une coloration rose. Le papier réactif s'obtient en trempant du papier écolier dans une solution acétique de fluorescéine (Baubigny).

Cadmium.

1° *Acide sulfhydrique* et *sulfures alcalins.* — Précipité jaune vif, insoluble dans les acides étendus et les alcalis libres, sulfurés ou cyanurés ; soluble à chaud dans les acides étendus, chlorhydrique, azotique et sulfurique.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans le cyanure de potassium. Les sels ammoniacaux contrarient la réaction; l'ammoniaque l'empêche.

5° *Carbonate d'ammonium.* — Précipité blanc, à peu près insoluble dans un excès de réactif; ne se produit pas en présence d'ammoniaque.

Voir l'enduit fourni sur le charbon par les sels de cadmium (page 57).

Cæsium.

1° *Chlorure de platine.* — Précipité cristallin, jaune clair.

2° *Chlorure de bismuth.* — Précipité blanc.

3° *Acide hydrofluosilicique.* — Précipité opalin.

4° *Acide perchlorique.* — Précipité blanc, grenu.

5° *Acide picrique.* — Précipité jaune cristallin, légèrement soluble dans l'eau.

Voir le spectre du cæsium (pages 123 et 138).

Calcium.

1° *Potasse* et *soude.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans un grand excès d'eau.

2° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Oxalate d'ammonium.* — Précipité blanc, pulvérulent, facilement soluble dans les acides chlorhydrique et azotique, peu dans l'acide oxalique, insoluble dans l'acide acétique.

4° *Acide sulfurique* et *sulfates.* — Précipité blanc, soluble dans les acides. La faible solubilité du précipité dans l'eau, empêche sa formation dans les solutions trop étendues. Insoluble dans l'alcool.

5° *Acide hydrofluosilicique.* — Pas de précipité.

6° *Chromate de potassium.* — Pas de précipité.

7° *Flamme de l'alcool.* — Coloration rougeâtre, plus jaune et moins intense que celle des sels de strontium.

Voir la coloration communiquée aux flammes par les sels de calcium (page 61).

Cérium.

I. — Sels céreux.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité blanchâtre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène sulfuré.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif, jaunissant lentement par oxydation.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

4° *Eau oxygénée* et *ammoniaque.* — Précipité jaune, insoluble dans un excès d'ammoniaque.

5° *Sulfate de potassium.* — Précipité blanc, cristallin, légèrement soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante; insoluble dans une solution saturée de sulfate de potassium.

6° *Acide oxalique.* — Précipité blanc grenu, insoluble dans un excès de réactif et dans les acides très étendus.

II. — Sels céroso-cériques.

Facilement réductibles en sels céreux par la chaleur, les acides ou l'alcool.

1° *Sulfure d'ammonium*, *potasse*, *soude*, *ammoniaque.* — Précipité jaune d'oxyde hydraté.

2° *Sulfate de potassium.* — Précipité blanc grenu, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Acide oxalique.* — Précipité jaune, blanchissant peu à peu, insoluble dans un excès de réactif et dans les acides étendus.

Chlore.

I. — Perchlorates.

Sels de potassium. — Précipité cristallin de perchlorate, en

solution un peu concentrée et surtout dans l'alcool, où il est insoluble.

Les autres réactifs donnent des caractères négatifs.

Pour rechercher les perchlorates en présence des chlorates et des composés nitrés, on commence par détruire ces derniers en faisant bouillir après addition de potasse caustique et de poudre de zinc, jusqu'à disparition de toute odeur ammoniacale. Au liquide refroidi on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, et on porte à l'ébullition jusqu'à cessation de tout dégagement de chlore. En concentrant la solution, on obtiendra un précipité blanc de perchlorate de potassium, déflagrant sur un charbon ardent.

II. — Chlorates.

Acide sulfurique concentré. — Dégagement de peroxyde de chlore jaune foncé, colorant la solution et se décomposant avec explosion sous l'influence de la chaleur.

Pour rechercher les chlorates en présence des perchlorates et des composés nitreux, on détruit ces derniers par le zinc et la potasse, comme il est indiqué ci-dessus. On sature par l'acide sulfurique étendu la solution filtrée et refroidie, on colore avec quelques gouttes de sulfate d'indigo et l'on ajoute un peu de sulfite de sodium. La liqueur se décolore si elle contient des chlorates.

III. — Chlorites.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, soluble dans beaucoup d'eau.

2° *Permanganate de potassium.* — Décomposition instantanée avec précipitation de peroxyde de manganèse.

3° *Sulfate d'indigo.* — Décoloration immédiate.

IV. — Hypochlorites.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc d'hypochlorite, se décomposant rapidement en chlorure et chlorate.

2° *Permanganate de potassium.* — Rien.

3° *Acide sulfurique.* — Dégagement d'acide hypochloreux.

4° *Sulfate d'indigo.* — Décoloration lente.

V. — Chlorures.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, caillebotté, noircissant à la lumière; très soluble dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium et l'hyposulfite de sodium; insoluble dans l'acide azotique.

2° *Sels de thallium.* — Précipité blanc, soluble dans l'eau bouillante.

3° *Bichromate de potassium et acide sulfurique concentré.* — Dégagement, sous l'action de la chaleur, d'anhydride chlorochromique CrO^2Cl^2 rouge brun foncé, que l'on peut condenser dans l'eau. La solution, après neutralisation par l'ammoniaque, est colorée en jaune; elle contient un mélange de chlorure et de chromate d'ammonium. Cette réaction permet de caractériser le chlore en présence du brome et de l'iode.

Chrome.

I. — Sels chromeux.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité noir.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité brun, accompagné d'un dégagement d'hydrogène.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc verdâtre.

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité brun, se transformant rapidement en précipité verdâtre, avec dégagement d'hydrogène.

5° *Phosphate de sodium.* — Précipité bleu, soluble dans les acides étendus.

II. — Sels chromiques.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité verdâtre, accompagné d'une effervescence d'hydrogène sulfuré.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, en fournissant une liqueur verte, que l'ébullition prolongée ou l'addition de sel ammoniac précipite à nouveau.

3° *Ammoniaque.* — Précipité bleu verdâtre, légèrement soluble dans un excès de réactif en produisant une liqueur

rougeâtre, que l'ébullition décolore avec insolubilisation complète de l'oxyde.

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif, accompagné d'un dégagement d'anhydride carbonique.

5° *Peroxyde de plomb.* — A l'ébullition, en présence d'un excès de potasse, ce réactif produit une liqueur jaune, où l'acide acétique détermine un précipité jaune de chromate de plomb.

6° *Eau oxygénée avec alcalis* ou *ammoniaque.* — A l'ébullition, il se produit du chromate, formant une solution jaune.

III. — Chromates.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Réduction du chromate, avec dépôt de soufre.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité vert brunâtre, passant au vert clair par ébullition.

3° *Acide chlorhydrique.* — Transformation en sel chromique, à chaud, avec dégagement de chlore.

4° *Azotate d'argent.* — Précipité rouge foncé, soluble dans l'ammoniaque et les acides étendus.

5° *Chlorure de baryum.* — Précipité jaune clair, soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

6° *Acétate de plomb.* — Précipité jaune, soluble dans la potasse, insoluble dans l'acide acétique.

7° *Azotate mercureux.* — Précipité rouge brique.

8° *Eau oxygénée.* — En solution acide, coloration bleu foncé, très fugace, soluble dans l'éther.

Voir la coloration des perles obtenues au chalumeau (pages 67 et 68).

Cobalt.

1° *Acide sulfhydrique.* — Précipité noir, partiel dans les liqueurs neutres à acides minéraux, total dans les solutions faiblement acétiques.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité noir, insoluble dans

un excès de réactif et dans les acides très étendus ; soluble à chaud dans l'acide azotique et l'eau régale.

3° *Potasse* et *soude.* — Précipité bleu, devenant vert sale au contact de l'air, insoluble dans un excès de réactif; après addition d'eau oxygénée, les alcalis donnent un précipité brun clair; avec le brome ou l'hypochlorite de sodium, précipité brun foncé.

4° *Ammoniaque.* — Précipité bleu verdâtre, qui se dissout dans un excès de réactif en fournissant une liqueur jaune brunâtre; dans une solution acide, pas de précipité. En présence de sel ammoniac et d'eau oxygénée il se fait une solution rouge pourpre de sel ammonio-cobaltique. Cette solution, neutralisée exactement par l'acide acétique, donne avec le molybdate d'ammonium un précipité volumineux rose clair de molybdate roséo-cobaltique (A. Carnot).

5° *Carbonates de potassium et de sodium.* — Précipité rose rouge, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans le carbonate d'ammonium.

6° *Azotite de potassium.* — Précipité jaune, cristallin, en présence d'un excès d'acide acétique.

7° *Phosphate de sodium.* — En solution neutre, précipité rose, devenant bleu violacé par la chaleur.

Voir la coloration des perles obtenues au chalumeau (page 67).

Cuivre.

I. — Sels cuivreux.

1° *Acide sulfhydrique* et *sulfures alcalins.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif et dans les acides étendus.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité jaune brunâtre.

3° *Ammoniaque.* — Liqueur incolore, bleuissant à l'air.

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité jaune d'hydrate.

5° *Sulfocyanure de potassium.* — Précipité blanc dans la solution acide.

II. — Sels cuivriques.

1° *Acide sulfhydrique.* — Précipité noir brun, insoluble

dans les alcalis caustiques et les sulfures alcalins, faiblement soluble dans le sulfure d'ammonium, insoluble dans les acides étendus, très soluble dans le cyanure de potassium, coloration brune dans une solution extrêmement étendue (caractère très sensible).

2° *Potasse* et *soude*. — Précipité bleu clair, transformé en dépôt noir par l'ébullition.

3° *Ammoniaque*. — Précipité verdâtre, très facilement dissous par un excès de réactif en un liquide transparent bleu plus ou moins foncé.

4° *Carbonates alcalins*. — Précipité bleu verdâtre, noircissant par ébullition, soluble dans l'ammoniaque en un liquide bleu et dans une solution de cyanure en un liquide incolore.

5° *Sulfocyanure de potassium*. — Coloration brune sans précipitation; un précipité blanc se forme si l'on réduit par l'acide sulfureux.

6° *Ferrocyanure de potassium*. — Précipité rouge brun, insoluble dans l'acide chlorhydrique; simple coloration rouge dans les liqueurs extrêmement étendues (caractère très sensible).

7° *Hyposulfite de sodium*. — Versé dans une solution acide (HCl ou SO^4H^2) et bouillante, ce réactif donne naissance à un précipité noir de sulfure.

8° *Fer métallique*. — Dépôt rouge de cuivre, constituant un caractère très sensible.

Voir la coloration des perles obtenues au chalumeau (page 67).

Cyanogène.

I. — Cyanures.

1° *Azotate d'argent*. — Précipité blanc, caillebotté, de cyanure, soluble dans un excès de réactif, dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de sodium, insoluble dans l'acide azotique étendu.

2° *Sels ferroso-ferriques* en solution acide, précipité de bleu

de Prusse; le précipité doit être tout d'abord obtenu en solution alcaline, que l'on acidifie ultérieurement.

3° *Sulfure d'ammonium.* — L'addition de quelques gouttes de ce réactif dans la solution d'un cyanure fournit, par évaporation à sec et reprise du résidu par l'acide chlorhydrique, du sulfocyanure d'ammonium donnant avec le perchlorure de fer une coloration rouge sang.

II. — Ferrocyanures.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque, soluble dans le cyanure de potassium.

2° *Perchlorure de fer.* — Précipité de bleu de Prusse, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

3° *Sulfate de cuivre.* — Précipité rouge brun, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

4° *Acide sulfurique.* — Dégagement d'acide cyanhydrique avec l'acide étendu d'un demi-volume d'eau. Dégagement d'oxyde de carbone avec l'acide concentré et chaud.

III. — Ferricyanures.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité orangé, très soluble dans l'ammoniaque et le cyanure de potassium, insoluble dans l'acide azotique.

2° *Sulfate ferreux.* — Précipité bleu, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

3° *Sulfate de cuivre.* — Précipité vert jaunâtre, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

4° *Acide sulfurique.* — Comme pour les ferrocyanures.

IV. — Sulfocyanures.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique froid, soluble dans l'ammoniaque et dans un excès de sulfocyanure.

2° *Perchlorure de fer.* — Coloration rouge de sang, soluble dans l'éther, résistant à l'action de l'acide chlorhydrique. Cette coloration disparaît sous l'influence de la chaleur ou en présence des acides phosphorique, arsénique, iodique, oxalique, du chlorure d'or, de l'acétate de sodium. Dans ce

dernier cas, l'addition d'acide chlorhydrique fait reparaître la coloration.

3° *Acide molybdique* dissous dans l'acide chlorhydrique. — Coloration rouge, soluble dans l'éther.

4° *Zinc et acide chlorhydrique.* — Dégagement d'hydrogène sulfuré.

V. — Nitroprussiates.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité couleur chair, insoluble dans l'acide azotique.

2° *Azotate de cobalt.* — Précipité saumon, insoluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique.

3° *Sulfures alcalins.* — Coloration violet pourpre, instable.

Didyme.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité blanc d'oxyde hydraté, avec dégagement d'acide sulfhydrique.

2° *Alcalis.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc de carbonate, insoluble dans un excès de réactif.

4° *Sulfates alcalins.* — Précipité blanc de sulfates doubles, se produisant lentement dans les solutions étendues.

5° *Acide oxalique.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif, peu soluble dans l'acide azotique. Une solution d'azotate chaude donne avec l'acide oxalique un précipité, qui devient cristallin, lourd et de couleur lilas.

6° *Carbonate de baryum.* — Précipitation lente, mais complète, même à froid.

Voir le spectre d'absorption (page 135).

Erbium.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité blanc d'oxyde hydraté, dégagement d'acide sulfhydrique.

2° *Alcalis libres*, *carbonates*, *sulfates*, *acide oxalique.* — Mêmes

caractères que les sels de didyme. Le précipité de sulfate double est moins soluble à chaud qu'à froid; il est assez soluble dans la solution saturée de sulfate de potassium.

3° *Carbonate de baryum.* — Précipitation incomplète, même à chaud.

Voir le spectre d'absorption (page 135).

Étain.

I. Sels stanneux.

1° *Hydrogène sulfuré* et *sulfure d'ammonium.* — Précipité brun foncé, insoluble à froid dans les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, dans les polysulfures, dans la potasse et la soude. Les acides produisent un dépôt jaune de sulfure stannique après dissolution dans les polysulfures.

2° *Alcalis.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. En liqueur concentrée et chaude, il se dépose de l'oxyde stanneux, brun olivâtre, presque noir.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif, passant au brun olive par l'ébullition.

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif, accompagné d'un dégagement d'anhydride carbonique, devenant noirâtre par ébullition.

5° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité blanc gélatineux, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

6° *Iodure de potassium.* — Précipité jaune rougeâtre d'iodure double, en aiguilles soyeuses.

7° *Chlorure d'or.* — Avec addition d'acide azotique, coloration pourpre dans les solutions étendues, précipité brun dans les solutions concentrées.

8° *Permanganate de potassium.* — Décoloration immédiate.

9° *Chlorure mercurique.* — Précipité blanc par suite de réduction.

10° *Chlorure ferrique* mêlé de ferricyanure de potassium. — Précipité bleu.

11° *Chlorure cuivrique* avec sulfocyanure d'ammonium. — Précipité blanc.

12° *Zinc.* — Dépôt spongieux d'étain métallique en solution peu acide ; aiguilles cristallines en liqueur chlorhydrique suffisamment acide.

II. — Sels stanniques.

1° *Hydrogène sulfuré* et *sulfure d'ammonium.* — Précipité jaune, soluble dans les alcalis et les sulfures alcalins, faiblement soluble dans l'ammoniaque, moins encore dans le carbonate d'ammonium, insoluble dans le bisulfite de potassium (différence avec l'arsenic). Soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et l'eau régale, transformé par l'acide azotique en acide métastannique insoluble.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité blanc, soluble dans les acides, soluble aussi dans un excès de réactif, mais reformé par l'addition d'une grande quantité de réactif concentré.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc, peu soluble dans un excès de réactif.

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc, peu soluble dans un excès; dégagement de gaz carbonique.

5° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité blanc, gélatineux.

6° *Iodure de potassium*, *chlorure d'or*, *chlorure mercurique.* — Rien.

7° *Zinc et plomb.* — Dépôt spongieux d'étain métallique et ensuite dépôt blanc gélatineux d'hydrate stannique.

Fer.

I. — Sels ferreux.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité noir, très soluble dans l'acide chlorhydrique. Avec les solutions très étendues, coloration verte, puis dépôt lent du sulfure.

2° *Potasse* et *soude.* — Précipité d'abord blanc, passant rapidement par oxydation au vert sale, puis au brun.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc, rapidement oxydé,

avec dépôt brun ; le précipité blanc est partiellement soluble dans un excès de réactif. Les sels ammoniacaux peuvent empêcher la précipitation, mais la liqueur devient ocreuse au contact de l'air.

4° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité blanc bleuâtre, insoluble dans l'acide chlorhydrique, bleuissant lentement à l'air et instantanément par l'addition d'un oxydant (acide azotique, chlore, eau oxygénée).

5° *Ferricyanure de potassium.* — Précipité bleu foncé, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

6° *Permanganate de potassium.* — Décoloration instantanée.

7° Réduction des *sels d'or*, mais non des chlorures mercurique et cuivrique.

II. — Sels ferriques.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Réduction, avec dépôt de soufre blanc laiteux.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité noir de sulfure, mêlé de soufre libre.

3° *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité brun volumineux d'hydrate ferrique, insoluble dans un excès de réactif.

4° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité bleu foncé, insoluble dans l'acide chlorhydrique, soluble dans l'acide oxalique et le sulfate de sodium en solutions concentrées.

5° *Ferricyanure de potassium.* — Coloration brun verdâtre.

6° *Sulfocyanure de potassium.* — Coloration rouge sang très intense (caractère extrêmement sensible).

7° *Permanganate de potassium.* — Rien.

8° *Hyposulfite de sodium.* — Coloration violette à froid, puis décoloration complète, par suite de réduction du sel ferrique, et, peu à peu, trouble blanc avec dépôt de soufre.

Fluor.

Fluorures.

1° *Azotate de baryum* ou *chlorure de calcium.* — Précipité blanc, soluble dans une assez grande quantité d'acide chlorhydrique.

2° *Acide sulfurique* concentré et chaud sur les fluorures concentrés ou non dissous. — Dégagement d'acide fluorhydrique fumant à l'air et corrodant le verre.

En présence de silice, il se dégage du fluorure de silicium, que l'eau décompose en acide hydrofluosilicique et silice insoluble. Cette réaction peut être obtenue par l'introduction d'un agitateur mouillé dans le tube où se produit l'attaque. La baguette de verre se recouvre d'une pellicule blanche de silice.

Gallium.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Rien dans les solutions chlorhydriques; précipité partiel dans les solutions acétiques avec acétate d'ammonium et surtout entraînement par les autres sulfures précipités (Zn, Ag, Cu, Mn, Fe, As).

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité de sulfure blanc, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans les acides.

3° *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité blanc floconneux, soluble très facilement dans un excès d'alcali, un peu soluble dans un excès d'ammoniaque; la précipitation par l'ammoniaque est complète par ébullition prolongée.

4° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité blanc, insoluble dans l'acide chlorhydrique, étendu de 2 ou 3 parties d'eau (réaction très sensible).

5° *Ferricyanure de potassium.* — Rien (différence avec le zinc).

6° *Zinc métallique.* — Précipité d'hydrate floconneux, lorsque la solution est devenue tout à fait neutre.

7° *Cuivre et oxyde cuivreux* dans la solution faiblement acide. — L'ébullition prolongée fournit une précipitation complète de la galline. (Lecoq de Boisbaudran).

Glucinium.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Dégagement d'hydrogène sulfuré et dépôt d'oxyde blanc hydraté.

2° *Potasse, soude.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif, d'où le sel ammoniac le précipite de nouveau.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc, à peu près insoluble dans un excès de réactif, mais soluble dans le carbonate d'ammonium (différence avec l'alumine).

4° *Carbonates alcalins, carbonate d'ammonium.* — Précipité blanc de carbonate, soluble dans un grand excès de réactif. Avec le carbonate d'ammonium la dissolution est complète; mais on reprécipite facilement un carbonate basique de glucinium par ébullition.

5° *Phosphate d'ammonium.* — Précipité volumineux de phosphate double. En le dissolvant dans l'acide chlorhydrique, ajoutant de l'ammoniaque goutte à goutte jusqu'à neutralisation, puis portant à l'ébullition, le précipité devient lourd et cristallin, même en présence d'acide tartrique (différence avec l'alumine).

Indium.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Précipité jaune de sulfure dans les solutions neutres, très faiblement acides ou acétiques.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité blanc, insoluble à froid ou à chaud dans le réactif incolore, soluble à chaud dans un excès de sulfure d'ammonium jaune, d'où il se dépose par refroidissement en sulfhydrate blanc..

3° *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité blanc, insoluble dans l'ammoniaque, momentanément soluble dans la potasse, d'où il se reprécipite rapidement.

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc, gélatineux, insoluble dans un excès de réactif.

5° *Oxalate d'ammonium* ou *acide oxalique.* — Précipité blanc, cristallin, incomplet.

6° *Chromate de potassium.* — Précipité jaune.

7° *Zinc* ou *cadmium.* — Dépôt de lamelles blanches très brillantes d'indium.

Iode.

IODATES.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide azotique.

2° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, cristallin, soluble dans l'ammoniaque, très peu soluble dans l'acide azotique.

3° *Acide chlorhydrique.* — A chaud dégagement de chlore.

4° *Acide sulfureux* et *acide sulfhydrique.* — Réduction avec mise en liberté d'iode libre, colorant en bleu l'empois d'amidon. Un excès de réactif transforme complètement l'acide iodique en acide iodhydrique.

IODURES.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité jaunâtre, soluble dans le cyanure de potassium et l'hyposulfite de sodium, à peine soluble dans l'ammoniaque qui le blanchit, insoluble dans l'acide azotique étendu.

2° *Azotate* ou *chlorure de palladium.* — Précipité brun rouge très foncé dans une solution neutre ou faiblement azotique; se produit en présence de chlorures alcalins (différence avec les bromures).

3° *Chlorure mercurique.* — Précipité rouge, soluble dans l'iodure de potassium en excès et dans le chlorure mercurique en excès.

4° *Sels de thallium.* — Précipité jaune, insoluble dans l'eau bouillante.

5° *Acide sulfurique*, avec bioxyde de manganèse. — Dégagement, à chaud, de vapeurs violettes.

On caractérise les iodures, en présence des chlorures et bromures en précipitant l'iode, soit à l'état d'iodure mercurique rouge (3°), soit à l'état d'iodure cuivreux blanc grisâtre en ajoutant à la solution du sulfate de cuivre et faisant passer, à froid, du gaz sulfureux.

Une réaction très sensible est basée sur la coloration rose ou violette communiquée au sulfure de carbone par l'iode

mis en liberté avec quelques gouttes d'acide sulfurique saturé de vapeurs nitreuses.

L'acide sulfurique nitreux ou quelques gouttes d'eau de chlore mettent en liberté de l'iode, qui bleuit l'empois d'amidon.

Iridium.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Réduction, accompagnée d'une décoloration de la liqueur et d'un dépôt de soufre. Après quelque temps, dépôt de sulfure brun.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

3° *Potasse, ammoniaque.* — Par ébullition, la liqueur devient violette ou bleue et laisse un dépôt bleu.

4° *Carbonate d'ammonium, ferrocyanure de potassium, acide sulfureux, acide oxalique, sulfate ferreux.* — Décoloration de la liqueur brune.

5° *Phosphate de sodium.* — A l'ébullition, précipité bleu et liqueur bleue.

6° *Chlorure de potassium.* — Précipité de chlorure double, noir brun, insoluble dans une dissolution concentrée du réactif.

7° *Chlorure d'ammonium.* — Précipité rouge noir, insoluble dans un excès de réactif en solution concentrée, soluble dans l'eau chaude. L'acide oxalique réduit dans cette solution le perchlorure d'iridium à l'état de sesquichlorure et la solution reste claire par refroidissement (différence avec le platine).

8° *Cyanure mercurique.* — Rien (différence avec le palladium).

9° *Acide formique.* — Par ébullition prolongée après neutralisation par l'acétate d'ammonium, l'iridium est précipité à l'état métallique.

10° Si l'on chauffe un sel d'iridium avec un petit excès d'acide sulfurique, que l'on ajoute successivement du sel ammoniac et de l'azotate d'ammonium et que, retirant bientôt du feu, on traite par très peu d'eau, il se dépose une poudre

rose rouge, insoluble dans la liqueur saturée de bisulfate d'ammonium, mais soluble dans l'eau pure. Cette coloration rose est caractéristique et très sensible (Lecoq de Boisbaudran).

Lanthane.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité blanc d'oxyde, avec dégagement d'acide sulfhydrique.

2° *Potasse, soude.* — Précipité blanc, gélatineux, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc laiteux de sel basique, passant facilement à travers les filtres.

4° *Carbonates alcalins, carbonate d'ammonium.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif (différence avec le cérium).

5° *Oxalate d'ammonium.* — Précipité blanc, beaucoup plus soluble que l'oxalate de didyme dans l'acide azotique.

6° *Sulfate de potassium.* — Précipité blanc.

7° Si l'on sature avec de l'ammoniaque une dissolution étendue et froide d'acétate de lanthane, il se forme un précipité gélatineux, qui, après lavage à l'eau froide, se colore en bleu par addition d'iode en poudre (différence caractéristique avec tous les autres oxydes terreux). Les acides et les alcalis libres détruisent cette coloration, qui ne se produit d'ailleurs pas avec l'oxyde précipité dans d'autres conditions.

Lithium.

1° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc, soluble dans un grand excès d'eau.

2° *Posphate de sodium.* — A l'ébullition, précipité blanc, lourd et cristallin, soluble dans l'acide chlorhydrique.

3° *Acide hydrofluosilicique.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

4° *Fluorure d'ammonium.* — Précipité blanc, gélatineux en liqueur ammoniacale concentrée (différence avec le sodium

et surtout avec le potassium, le cæsium et le rubidium).

Voir le spectre caractéristique du lithium (pages 123 et 139) et la coloration communiquée aux flammes par les sels de ce métal (page 60).

Magnésium.

1° *Alcalis.* — Précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans le sel ammoniac.

2° *Ammoniaque.* — Précipité blanc, partiellement soluble dans un excès de réactif. Les sels ammoniacaux empêchent la précipitation.

3° *Carbonates alcalins.* — Précipitation partielle que la chaleur complète. Le sel ammoniac empêche cette réaction, il redissout le précipité blanc de carbonate basique.

4° *Carbonate d'ammonium.* — Dépôt cristallin blanc de carbonate magnésien ou de carbonate ammoniaco-magnésien se formant lentement, en l'absence de chlorure d'ammonium. Pas de précipité en sa présence.

5° *Phosphate de sodium.* — Précipité blanc de phosphate, ne se produisant, dans les solutions étendues, qu'avec l'aide de la chaleur. En présence de sel ammoniac et d'ammoniaque il se forme, même dans les dissolutions très étendues, un précipité blanc cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien, que l'agitation favorise.

6° *Hypoiodite de sodium.* — Précipité brun rouge, volumineux. Avec les solutions très étendues, simple coloration rougeâtre (Schlagdenhauffen). Le réactif se prépare au moment de l'utiliser, en faisant dissoudre, jusqu'à forte coloration jaune, de l'iode pulvérisé, dans une solution de soude à 2 p. 100.

Manganèse.

I. — Sels manganeux.

1° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité de sulfure hydraté couleur de chair, devenant brun foncé à l'air, insoluble dans le sulfure d'ammonium et les alcalis; facilement soluble

dans les acides chlorhydrique, azotique, acétique. Le sulfure rose passe souvent au vert en se déshydratant par ébullition en présence d'un excès notable de réactif et d'ammoniaque.

2° *Potasse* et *soude*. — Précipité blanc, devenant rapidement brun à l'air, insoluble dans un excès de réactif. Précipitation incomplète en présence de sels ammoniacaux.

3° *Ammoniaque*. — Précipité blanc, toujours incomplet, ne se produisant pas en présence d'un excès de sels ammoniacaux. Les solutions ammoniacales ainsi obtenues brunissent à l'air et laissent déposer un hydrate d'oxyde brun; une addition de brome provoque la précipitation rapide de tout le manganèse sous forme d'hydrate brun.

4° *Carbonates alcalins*. — Précipité blanc, brunissant lentement à l'air, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans le sel ammoniac.

5° *Phosphate de sodium*. — Précipité blanc, insoluble dans l'ammoniaque (différence avec le zinc).

6° *Ferrocyanure de potassium*. — Précipité blanc rose, soluble dans l'acide chlorhydrique.

7° *Ferricyanure de potassium*. — Précipité brun, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

8° *Peroxyde de plomb*. — A chaud, en présence d'acide azotique pur, coloration rouge pourpre, due à la formation d'acide permanganique (Hoppe-Seyler).

II. — Sels manganiques.

1° *Hydrogène sulfuré*. — Réduction avec dépôt de soufre.

2° *Sulfure d'ammonium*. — Précipité couleur chair, de sulfure manganeux.

3° *Potasse*, *soude*, *ammoniaque*. — Précipité brun foncé, insoluble dans un excès de réactif.

4° *Carbonates alcalins*. — Précipité brun d'hydrate de sesquioxyde; dégagement d'anhydride carbonique.

5° *Ferrocyanure de potassium*. — Précipité gris verdâtre.

6° *Ferricyanure de potassium*. — Précipité brun.

7° *Acide chlorhydrique*. — Dégagement de chlore, à chaud.

III. — MANGANATES ALCALINS.

1° *Hydrogène sulfuré* et *sulfure d'ammonium.* — Précipité couleur saumon, de sulfure mélangé de soufre.

2° *Potasse, soude, ammoniaque* et *carbonates alcalins.* — Rien.

3° *Acide sulfureux.* — Décoloration.

4° *Acides.* — Virage du vert au rouge, par transformation en permanganates. Avec l'acide chlorhydrique, il y a dégagement de chlore, à chaud, et la liqueur devient successivement brune, puis rose.

IV. — PERMANGANATES ALCALINS.

1° *Hydrogène sulfuré* et *sulfure d'ammonium.* — Précipité de sulfure mélangé de soufre.

2° *Potasse.* — Virage du rouge au vert, favorisé par la chaleur.

3° *Ammoniaque.* — Précipitation d'oxyde brun, décoloration

4° *Acides azotique* et *sulfurique.* — Rien à froid, dégagement d'oxygène à chaud.

5° *Acide chlorhydrique.* — La coloration rouge persiste à froid; mais, par la chaleur, il se produit un dégagement de chlore et la liqueur devient rose.

6° *Acide sulfureux, Sulfate ferreux.* — En solution acide, décoloration; en solution neutre, décoloration et précipité brun.

Voir la coloration des perles (page 67) et l'action du carbonate de sodium (page 73).

Mercure.

I. — SELS MERCUREUX.

1° *Hydrogène sulfuré* et *sulfure d'ammonium.* — Précipité noir formé de bisulfure et de mercure métallique, insoluble dans les acides étendus, le sulfure d'ammonium et le cyanure de potassium; soluble dans le monosulfure de sodium contenant un peu de soude caustique, avec séparation de mercure métallique; entièrement soluble dans le bisulfure de sodium.

2° *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipités noirs, insolubles dans un excès de réactif.

3° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc jaunâtre sale, noircissant par la chaleur.

4° *Carbonate d'ammonium.* — Précipité gris noirâtre, devient noir par un excès de réactif.

5° *Iodure de potassium.* — Précipité jaune vert d'iodure mercureux, qu'un excès de réactif rend noir et dissout entièrement.

6° *Acide chlorhydrique* et *chlorures.* — Précipité blanc de protochlorure, insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique froids. Soluble à chaud par suite de transformation en sel mercurique, surtout dans l'acide azotique, l'eau régale et l'eau de chlore. Insoluble dans l'ammoniaque qui le colore en noir.

II. — Sels mercuriques.

1° *Hydrogène sulfuré* et *sulfure d'ammonium.* — En petite quantité, précipité blanc devenant successivement jaune orangé, rouge brun, puis noir par un excès de réactif. Très faiblement soluble dans le sulfure d'ammonium. Les sulfures de potassium et de sodium le dissolvent complètement, surtout en présence de soude ou de potasse, qui elles-mêmes le dissolvent; mais il est insoluble dans les sulfhydrates de sulfures alcalins. Insoluble dans le cyanure de potassium et l'acide azotique, même à l'ébullition. L'acide chlorhydrique concentré le dissout à l'ébullition, l'eau régale le dissout avec facilité.

2° *Potasse* ou *soude.* — En petite quantité, précipité rouge brun; en excès, précipité jaune insoluble dans un excès du précipitant. En présence de sels ammoniacaux, le précipité est blanc.

3° *Ammoniaque* ou *carbonate d'ammonium.* — Précipité blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chorhydrique,

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité rouge brun, insoluble dans un excès de réactif.

5° *Iodure de potassium.* — Précipité rouge vif d'iodure mercurique, très soluble dans un excès de réactif.

6° Les réducteurs, en général (SO^2, $SnCl^2$, PO^3H^3...), donnent un précipité blanc de chlorure mercureux et, à la longue, quelquefois du mercure métallique.

7° *Cuivre*. — Dépôt gris de mercure sur la lame de métal; devient blanc d'argent, si on le frotte avec une étoffe de laine.

Molybdène.

MOLYBDATES.

1° *Hydrogène sulfuré*. — Dans une solution acide, coloration bleue, puis brune, enfin précipitation d'un sulfure brun, soluble dans le sulfure d'ammonium. La chaleur favorise la formation de ce sulfure, mais la précipitation complète est longue à obtenir.

2° *Sulfure d'ammonium*. — En solution alcaline ou ammoniacale, coloration jaune à froid, rouge foncé à chaud.

3° *Chlorure de baryum*. — Précipité blanc, soluble dans les acides.

4° *Azotate d'argent*. — Précipité blanc, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque.

5° *Phosphates*. — Les molybdates additionnés d'un peu d'ammoniaque, puis d'un excès d'acide azotique et d'une très petite quantité de phosphate, prennent une coloration jaune et donnent avec le temps un précipité jaune cristallin dont la formation est favorisée par la chaleur. Ce précipité est très soluble dans l'ammoniaque.

6° *Acides chlorhydrique*, *azotique*, *sulfurique*. — Précipité blanc d'anhydride molybdique, soluble dans un excès d'acide.

7° *Eau oxygénée*. — Coloration jaune orangé dans une solution de molybdate alcalin (Péchard).

8° *Zinc* ou *étain*. — En présence d'acide chlorhydrique, coloration successivement bleue, verte et brune.

Voir la coloration des perles obtenues au chalumeau (pages 66 et 68).

Nickel.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Pas de précipité dans les solutions acides, même oxaliques, précipitation partielle dans les solutions neutres, précipitation totale en présence d'un acétate. Le sulfure de nickel est noir, très faiblement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, un peu dans le sulfure d'ammonium ammoniacal.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité de sulfure noir, faiblement soluble dans un excès de réactif, qu'il colore en brun noir.

3° *Potasse* ou *soude.* — Précipité d'hydrate vert clair, insoluble dans un excès de réactif, inaltérable par l'air et par la chaleur.

L'addition d'eau oxygénée ne modifie pas ce précipité (v^r Cobalt) ; le brome ou l'hypochlorite de sodium donnent un précipité noir.

4° *Ammoniaque.* — Trouble verdâtre, se dissolvant en bleu dans un excès de réactif, d'où la potasse en grand excès précipite l'hydrate vert; la liqueur n'est pas modifiée par l'addition d'eau oxygénée.

5° *Carbonates alcalins.* — Précipité vert, insoluble dans un excès de réactif.

6° *Acide oxalique.* — Précipité cristallin vert clair, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque en bleu violacé.

7° *Sulfocarbonate de potassium* (1). — Avec les solutions ammoniacales concentrées, coloration rouge brun foncé ; avec les solutions étendues coloration rouge rosé (Braun).

8° *Cyanure de potassium.* — Précipité vert jaunâtre, soluble dans un excès de réactif en un liquide jaune brun, d'où les

(1) Diviser en deux parties une solution de potasse à 5 p. 100, saturer l'une d'elles d'hydrogène sulfuré, mélanger et faire digérer à une douce chaleur avec 1/25 de sulfure de carbone. Le liquide rouge orangé est séparé du sulfure de carbone non dissous, et conservé pour l'usage dans une fiole bouchée hermétiquement.

acides chlorhydrique et sulfurique le font déposer de nouveau.

Les sels de nickel précipités par la potasse, puis additionnés de cyanure jusqu'à dissolution du précipité abandonnent complètement à froid, sous l'action du brome, du sesquioxyde de nickel noir (différence avec le cobalt).

Voir les perles obtenues au chalumeau (page 67).

Niobium.

Niobates.

1° *Hydrogène sulfuré* ou *sulfure d'ammonium.* — Rien.

2° *Acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, acétique.* — Précipité blanc, insoluble dans ces acides à l'ébullition, soluble dans l'eau et dans la potasse.

3° *Infusion de noix de galle.* — Précipité rouge orangé foncé, dans la solution acidifiée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

4° *Acide cyanhydrique.* — Précipité blanc immédiat (différence avec les tantalates).

5° *Zinc.* — En présence d'acide chlorhydrique, coloration bleue, virant peu à peu au brun; ce caractère distingue l'acide niobique de l'acide titanique, mais il est un peu incertain.

Voir la coloration de la perle obtenue au chalumeau avec le sel de phosphore (page 67) et les réactions qui distinguent le niobium du tantale et du titane (pages 261-265).

Or.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Précipité brun foncé ou presque noir, insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique, soluble dans l'eau régale et dans les polysulfures.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité noir brun, soluble dans un excès du réactif polysulfuré.

3° *Potasse, soude.* — Précipité brun en solution neutre, soluble dans un excès de réactif; pas de précipité en liqueur acide, formation de sel double et ensuite d'aurate alcalin.

4° *Ammoniaque caustique* ou *carbonatée.* — Précipité jaune

rougeâtre d'or fulminant, insoluble dans un excès de réactif.

5° *Acide oxalique*, *acide sulfureux*, *sulfate ferreux*, *azotate mercureux*. — Précipité brun d'or réduit. Coloration bleue de la liqueur vue par transparence.

6° *Chlorure stanneux*. — Avec quelques gouttes d'eau de chlore, précipité ou coloration rouge pourpre ou violet. Le précipité est insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Voir la réduction au chalumeau par le carbonate de sodium (page 72).

Osmium.

I. — CHLOROSMITES.

1° *Hydrogène sulfuré*. — Précipité de sulfure noir brun, insoluble dans le sulfure d'ammonium.

2° *Potasse*, *soude*, *ammoniaque*, *carbonates alcalins*. — Précipité rouge brun partiellement soluble dans la potasse, complètement soluble dans l'ammoniaque.

3° *Azotate d'argent*. — Précipité gris brun, soluble dans l'ammoniaque.

II. — CHLOROSMIATES.

1° *Hydrogène sulfuré*. — Précipité noir brun, insoluble dans le sulfure d'ammonium et dans les acides non oxydants.

2° *Potasse*, *soude*, *ammoniaque*. — Précipité brun ou noir, soluble à l'ébullition.

3° *Azotate d'argent*. — Précipité vert olive.

4° *Iodure de potassium*. — Coloration rouge pourpre.

5° *Zinc*. — Dépôt noir métallique.

Palladium.

1° *Hydrogène sulfuré* et *sulfure d'ammonium*. — Précipité noir de sulfure, insoluble dans le sulfure d'ammonium, soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant et dans l'eau régale.

2° *Potasse*, *soude*. — Précipité brun, soluble dans un excès de réactif.

3° *Ammoniaque*. — Dans les solutions chlorhydriques, pré-

cipité rouge chair, soluble dans un excès d'ammoniaque en un liquide incolore, dont l'acide chlorhydrique sépare un dépôt jaune cristallin. Dans les solutions azotiques, simple décoloration, sans précipitation.

4° *Iodure de potassium.* — Précipité noir, presque insoluble dans l'eau, ainsi que dans les chlorures alcalins; un peu soluble en brun dans un excès de réactif (caractéristique).

5° *Cyanure de mercure.* — Précipité gélatineux, blanc jaunâtre, soluble dans l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique (caractéristique).

6° *Sulfate ferreux, hypophosphites alcalins, zinc métallique.* — Dépôt noir de palladium métallique.

Phosphore.

I. — ORTHOPHOSPHATES.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans les acides chlorhydrique et azotique.

2° *Azotate d'argent.* — Précipité jaune clair, soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque.

3° *Molybdate d'ammonium* en solution azotique. — Précipité jaune, cristallin, se forme lentement à froid, très soluble dans l'ammoniaque.

4° *Sel uranique et acétate d'ammonium.* — A l'ébullition, précipité jaune.

5° *Mixture magnésienne.* — Précipité blanc, cristallin, très soluble dans les acides, insoluble dans l'ammoniaque, se formant avec lenteur, dans les solutions étendues.

II. — PYROPHOSPHATES.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans les acides.

2° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque.

3° *Chlorure de magnésium.* — L'acide pyrophosphorique est précipité par un mélange de chlorure de magnésium, de chlorure et d'acétate d'ammonium en solution acétique à une

température voisine de 100°. Cette réaction permet de caractériser l'acide pyrophosphorique en présence d'acide orthophosphorique (Berthelot et André).

4° *Chlorure lutéocobaltique.* — Paillettes brillantes, jaune rougeâtre pâle.

III. — MÉTAPHOSPHATES.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

2° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide azotique et dans l'ammoniaque.

3° *Albumine.* — L'acide métaphosphorique libre, ainsi que les métaphosphates additionnés d'acide acétique, coagulent l'albumine.

IV. — PHOSPHITES.

1° *Azotate de baryum* ou *de calcium.* — Précipité blanc, légèrement soluble dans l'eau. Soluble dans l'acide acétique.

2° *Azotate d'argent ammoniacal.* — Dépôt noir d'argent métallique; réaction favorisée par la chaleur.

3° *Acétate de plomb.* — Précipité blanc, insoluble dans l'acide acétique.

4° *Permanganate de potassium.* — Décoloration avec dépôt d'oxyde brun, si la solution est alcaline ou neutre; sans dépôt, si elle est acide.

5° *Zinc et acide sulfurique.* — Dégagement d'hydrogène phosphoré, noircissant le papier à l'argent et brûlant avec une flamme verte.

V. — HYPOPHOSPHITES.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, noircissant rapidement.

2° *Permanganate de potassium.* — Comme les phosphites.

3° *Zinc et acide sulfurique.* — Comme les phosphites.

4° *Sulfate de cuivre.* — Précipité rouge d'hydrure de cuivre Cu^2H^2, lorsqu'on chauffe à 60°. Ce précipité obtenu avec l'acide libre est soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène.

Les phosphites et les hypophosphites donnent, par calci-

nation, de l'hydrogène phosphoré, odorant et inflammable; par ébullition avec les alcalis, de l'hydrogène; à froid, en liqueur faiblement chlorhydrique, avec le bichlorure de mercure, un précipité blanc.

Platine.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Précipitation lente; dépôt brun noir, dont la formation est hâtée par la chaleur; insoluble dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide azotique, soluble dans l'eau régale et dans les polysulfures en excès.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité brun noir, qui se dissout un peu difficilement dans un excès du précipitant, en donnant une liqueur d'un brun rouge.

3° *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité jaune de chlorure double, soluble dans un excès de réactif un peu concentré, s'il s'agit de chlorure de platine; la soude ne produit aucune précipitation, s'il y a assez d'acide pour former un sel double. Précipité jaune brun, insoluble dans un excès de réactif, si l'on opère sur un oxysel.

4° *Chlorure de potassium* ou *d'ammonium.* — Précipité jaune, cristallin, soluble dans un excès d'eau, dans les acides, dans la potasse à chaud. L'addition d'alcool insolubilise plus complètement le précipité.

5° *Sulfate ferreux.* — Rien à froid; par ébullition prolongée, dépôt de platine réduit.

6° *Iodure de potassium.* — Coloration brun rouge, puis précipité brun.

7° *Chlorure stanneux.* — Coloration brune, sans précipité.

8° *Acides oxalique, acétique, citrique.* — Pas de précipitation.

9° *Acides formique, tartrique, alcool, sucre, zinc.* — Dépôt de platine métallique, en poudre noire.

Plomb.

1° *Hydrogène sulfuré* et *sulfure d'ammonium.* — Précipité noir, insoluble dans les acides étendus froids, dans les alcalis,

dans les sulfures alcalins et le cyanure de potassium. Décomposé par l'acide azotique ou l'acide chorhydrique concentré et chaud.

2° *Potasse, soude.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

3° *Ammoniaque.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif. Après addition d'eau oxygénée, l'ammoniaque donne un précipité jaune brun.

4° *Carbonates alcalins, carbonate d'ammonium, oxalate d'ammonium.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

5° *Acide chlorhydrique.* — Dans les solutions peu étendues, précipité cristallin, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'eau bouillante.

6° *Acide sulfurique* et *sulfates.* — Précipité blanc, très peu soluble dans l'eau et les acides étendus; un peu soluble dans l'acide azotique, l'acide chlorhydrique chaud, la potasse. Assez facilement soluble dans certains sels ammoniacaux (acétate, tartrate) et dans l'hyposulfite de sodium.

7° *Chromate de potassium.* — Précipité jaune, soluble dans la potasse ou la soude, peu soluble dans l'acide azotique très étendu.

8° *Iodure de potassium.* — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif et dans la potasse.

9° *Zinc.* — Dépôt de plomb métallique, gris noirâtre.

Voir la réaction fournie au chalumeau par le carbonate de sodium (page 71).

Potassium.

1° *Chlorure platinique.* — Précipité jaune, cristallin, de chloroplatinate très peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool éthéré; caractéristique en l'absence de sels ammoniacaux, d'alcaloïdes, de cæsium et de rubidium.

2° *Acide hydrofluosilicique.* — Précipité gélatineux opalin, visible seulement lorsqu'il est déposé.

3° *Acide perchlorique.* — Précipité blanc cristallin de perchlorate, insoluble dans l'alcool.

4° *Sulfate d'aluminium.* — Précipité cristallin avec des solutions concentrées.

5° *Acide tartrique* ou *bitartrate de sodium.* — Précipité cristallin de bitartrate de potassium, si la solution est concentrée, soluble dans un excès d'eau, dans la potasse et les acides minéraux.

6° *Hyposulfite double de sodium et de bismuth.* — Quelques gouttes, mêlées au réactif et additionnées d'alcool concentré, forment un précipité jaune très volumineux (très sensible et caractéristique en l'absence du rubidium (Ad. Carnot).

Voir le spectre caractéristique (pages 123 et 140) et la coloration de la flamme (page 62).

Rhodium.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Précipité brun, se forme lentement, insoluble dans le sulfure de potassium, attaqué par l'acide azotique bouillant.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité brun, insoluble dans un excès de réactif, mais soluble dans le sulfure de potassium.

3° *Potasse.* — Précipité jaune, soluble dans un grand excès de réactif en une liqueur jaune, décomposée par l'ébullition avec dépôt d'hydrate brun noir. Dans la solution de sesquichlorure, la potasse seule ne donne pas de précipité ; mais en présence d'alcool elle produit un dépôt d'hydrate brun noir (Claus).

4° *Ammoniaque.* — Coloration jaune et, après un certain temps, précipité jaune, soluble dans l'acide chlorhydrique.

5° *Iodure de potassium.* — Coloration brune, puis précipité d'hydrate, qui se forme immédiatement à l'ébullition.

6° *Azotate mercureux*, *azotate d'argent*, *azotate de plomb.* — Dans les solutions de sesquichlorure, précipités roses de chlorures doubles (Claus).

7° *Zinc.* — Précipité noir de rhodium métallique.

Rubidium.

1° *Chlorure de platine.* — Précipité jaune, cristallin.

2° *Acide hydrofluosilicique.* — Précipité transparent, à peine visible.

3° *Acide perchlorique.* — Précipité blanc, grenu.

4° *Acide tartrique.* — Précipité blanc cristallin.

5° *Acide picrique.* — Précipité jaune cristallin.

6° *Chlorure de bismuth, hyposulfite de sodium et alcool.* — Précipité jaune.

Ces réactions sont semblables à celles du potassium.

Voir les raies caractéristiques du spectre (pages 123 et 140).

Ruthénium.

I. — Trichlorure.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Précipité de soufre, puis coloration bleu foncé de la liqueur et précipité brun de sulfure de ruthénium.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité brun noirâtre, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Potasse.* — Précipité brun noir, insoluble dans un excès de réactif, mais restant en partie en suspension dans la liqueur, qu'il colore en vert.

4° *Ammoniaque.* — Même précipité, qui se dissout en un liquide brun verdâtre dans l'ammoniaque et en un liquide orangé dans l'acide chlorhydrique.

5° *Chlorure d'ammonium* ou *de potassium.* — Précipité cristallin brun, soluble dans un excès d'eau.

6° *Iodure de potassium.* — Précipité noir se formant à chaud, lentement.

7° *Azotate mercureux.* — Précipité rose et coloration brune de la liqueur.

8° *Acétate de plomb.* — Précipité brun et coloration rose.

9° *Sulfocyanure de potassium.* — Coloration d'abord rouge, passant au pourpre, puis au violet par l'action de la chaleur (réaction caractéristique en l'absence des autres métaux du minerai de platine).

10° *Azotite de potassium.* — Coloration jaune orangé, qui,

par addition d'alcali et d'un peu de sulfure d'ammonium, passe au rouge cramoisi (caractéristique); un excès de sulfure produit un dépôt noir de ruthénium sulfuré.

11° *Zinc.* — Coloration bleue, puis coloration et dépôt noir de ruthénium.

II. — Tétrachlorure.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Précipité noir, lentement formé.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Même précipité, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Potasse.* — Rien (différence avec le rhodium).

4° *Ammoniaque.* — Précipité brun.

5° *Iodure de potassium.* — Coloration brune.

6° *Azotate d'argent.* — Précipité rouge.

7° *Azotate mercureux.* — Précipité jaune.

La fusion d'un composé quelconque du ruthénium avec de la potasse et du nitre donne du ruthénate de potassium, qui forme dans l'eau une solution jaune. Le chlore la transforme en une liqueur verte de perruthénate et peut former ensuite un dépôt de tétroxyde de ruthénium RuO^4 (Debray).

Sélénium.

I. Séléniures.

Acide sulfurique. — Dégagement d'acide sélénhydrique, à odeur de choux pourri et dont la combustion incomplète laisse sur une paroi froide un dépôt rouge orangé de sélénium.

II. — Sélénites.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Précipité jaune à froid, jaune rouge à chaud, soluble dans le sulfure d'ammonium.

2° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans les acides, chlorhydrique ou azotique, même étendus.

3° *Chlorure stanneux, acide sulfureux* ou *sulfite d'ammonium.* — Précipité rouge de sélénium, en présence d'acide chlorhydrique. Le précipité devient lourd et presque noir par ébullition.

III. — Séléniates.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, presque insoluble dans l'acide azotique étendu.

2° *Acétate de plomb.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide azotique concentré.

3° *Acide chlorhydrique.* — A l'ébullition, dégagement de chlore et production d'acide sélénieux, qui donne aisément un précipité rouge par l'acide sulfureux.

Silicium.

Silicates.

Acides. — Dépôt de silice gélatineuse, la précipitation n'est pas complète.

Fluorure de calcium et acide sulfurique.—Les silicates, chauffés dans un creuset de platine avec deux parties de fluorure de calcium et six parties d'acide sulfurique concentré, dégagent du fluorure de silicium fumant à l'air. Ce gaz produit un dépôt de silice à la surface d'une goutte d'eau, suspendue à l'extrémité d'un fil de platine roulé en spirale.

Sodium.

1° *Pyroantimoniate de potassium.* — En liqueur neutre ou légèrement alcaline, précipité blanc, cristallin.

2° *Acide hydrofluosilicique.* — Précipité gélatineux, soluble dans un excès d'eau.

3° *Hyperiodate basique de potassium.* — Précipité blanc, peu soluble dans l'eau froide.

Voir la raie caractéristique du spectre du sodium (p. 123 et 141), et la coloration communiquée aux flammes par les sels de ce métal (page 64).

Soufre.

I. — Sulfates.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, insoluble dans les acides.

2° *Acétate de plomb.* — Précipité blanc, insoluble dans

l'acide azotique étendu, soluble dans l'acide concentré et bouillant, soluble aussi dans le tartrate d'ammonium.

II. — Sulfites.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

2° *Chlorure mercurique.* — Précipité blanc.

3° *Acides.* — Dégagement d'anhydride sulfureux à odeur caractéristique. En présence de zinc, dégagement d'hydrogène sulfuré.

4° *Nitroprussiate de sodium.* — En ajoutant à une solution de sulfite, rendue acétique, très peu de nitroprussiate et un peu plus de sulfate de zinc, il se produit une coloration rouge. Si le sulfite est en trop faible quantité pour produire cette réaction, on pourra la provoquer en ajoutant un peu d'une solution de prussiate jaune.

III. — Hyposulfites ou Thiosulfates.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans un excès d'eau, décomposable par l'acide chlorhydrique avec dégagement d'anhydride sulfureux.

2° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, soluble dans un excès d'hyposulfite. Devient noir, lentement à froid, rapidement à chaud, par formation de sulfure d'argent.

3° *Chlorure mercurique.* — Précipité blanc virant au noir sous l'action de la chaleur. A froid, avec un excès de réactif, il reste blanc.

4° *Acides.* — Dégagement d'anhydride sulfureux et dépôt de soufre. En présence de zinc, dégagement d'hydrogène sulfuré.

5° *Perchlorure de fer* en petite quantité. — Coloration violette disparaissant peu à peu.

IV. — Sulfures.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité noir, qui, traité par le zinc en présence d'eau acidulée, donne une liqueur chargée d'acide sulfhydrique, fournissant un dépôt de soufre par l'acide sulfureux.

2° *Acides* étendus. — Dégagement d'acide sulfhydrique à odeur caractéristique, noircissant le papier d'acétate de plomb.

3° *Nitroprussiates* alcalins. — Coloration bleu violet caractéristique, ne se produisant pas avec l'acide sulfhydrique.

4° *Oxyde de plomb* en solution alcaline. — Précipité noir ou coloration brune, suivant la quantité de sulfure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES MONOSULFURES, DES POLYSULFURES ET DES SULFHYDRATES DE SULFURES.

1° *Acides.* — Dégagement d'hydrogène sulfuré, accompagné d'un dépôt de soufre pour les polysulfures seulement.

2° *Sulfate de manganèse.* — Précipitation de sulfure couleur chair, avec dégagement d'hydrogène sulfuré pour les sulfhydrates de sulfures seulement.

3° *Carbonate de cadmium.* — Dégagement d'anhydride carbonique avec les sulfhydrates de sulfures.

4° *Chloral.* — Dépôt de soufre et coloration rouge avec les monosulfures, les polysulfures, les hyposulfites, les sels de la série thionique, etc. Précipité de soufre, sans coloration, avec les sulfhydrates de sulfures.

V. — HYDROSULFITES.

1° *Azotate d'argent.*—Dépôt noir grisâtre d'argent métallique.

2° *Sulfate de cuivre ammoniacal.* — A froid, précipité jaune rouge d'hydrure cuivreux, mélangé de cuivre si le réactif est en excès.

3° *Acides.* — Coloration jaune.

4° *Sulfate d'indigo.* — Décoloration instantanée. La coloration reparaît par agitation au contact de l'air.

VI. — DITHIONATES.

Décomposables par la chaleur et les acides avec production d'acide sulfurique et d'anhydride sulfureux.

VII. — TRITHIONATES.

Décomposables par la chaleur et les acides avec production d'acide sulfurique, d'anhydride sulfureux et de soufre.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité blanc, passant successivement au jaune, au brun, puis au noir sous l'influence de la lumière.

2° *Chlorure mercurique.* — Précipité blanc, noircissant rapidement par l'ébullition ou lentement avec le temps.

3° *Azotate mercureux.* — Précipité d'abord noir, puis rapidement blanc. Le précipité reste noir en présence d'un excès de trithionate.

4° *Sulfate de cuivre.* — Les trithionates alcalins donnent à l'ébullition un précipité noir de sulfure avec formation d'acide sulfurique. Cette réaction ne se produit pas en présence d'un sulfite.

VIII. — TÉTRATHIONATES.

1° *Azotate d'argent.* — Précipité jaune, puis brun et noir, accompagné d'une production d'acide sulfurique.

2° *Chlorure mercurique.* — Précipité jaunâtre.

3° *Azotate mercureux.* — Précipité jaune à froid, virant au noir par l'ébullition.

4° *Sulfate de cuivre.* — Précipité brun après ébullition prolongée.

5° *Sulfure de potassium.* — A l'ébullition, dépôt de soufre libre et formation d'hyposulfite.

IX. — PENTATHIONATES.

Azotate d'argent ammoniacal. — Précipité brun passant rapidement au noir.

Mêmes réactions que celles des tétrathionates.

Strontium.

1° *Potasse* et *soude.* — Dans les solutions concentrées, précipité blanc, soluble dans l'eau.

2° *Carbonates alcalins* et *carbonate d'ammonium.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif, ne se formant complètement que par l'action de la chaleur, si l'on avait une solution primitivement acide.

3° *Acide sulfurique* et *sulfates alcalins.* — Précipité blanc, que la chaleur favorise; se forme lentement dans les solutions étendues; soluble en notable proportion dans les acides chlorhydrique et azotique; décomposé à l'ébullition par les carbonates alcalins. Le sulfate de calcium ne précipite que lentement les solutions des sels de strontium.

4° *Oxalate d'ammonium.* — Précipité blanc, pulvérulent, très soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, assez soluble dans les sels ammoniacaux, très peu soluble dans les acides oxalique et acétique.

5° *Acide hydrofluosilicique*, en excès. — Pas de précipité.

6° *Chromate de potassium*, en solution étendue. — Pas de précipité.

7° *Flamme de l'alcool.* — Coloration rouge carmin.

Voir la coloration communiquée aux flammes par les sels de strontium (page 61).

Tantale.

TANTALATES.

1° *Hydrogène sulfuré* ou *sulfure d'ammonium.* — Rien.

2° *Acide sulfurique étendu.* — Précipité blanc à l'ébullition.

3° *Ferrocyanure de potassium.* — Après addition d'acide tartrique, précipité jaune, floconneux, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

4° *Acide azotique* ou *chlorhydrique.* — Précipité blanc, insoluble dans la potasse, soluble dans un excès d'acide en une solution opaline précipitable par l'acide sulfurique, par l'acide phosphorique, par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium. Les solutions tantaliques acides ne donnent pas de coloration bleue en présence du zinc (différence avec les acides niobique et titanique).

5° *Acide oxalique* ou *acétique.* — Précipité d'acide tantalique se redissolvant à l'ébullition dans un excès d'acide oxalique.

6° *Fluorure de potassium.* — L'acide tantalique hydraté se dissout dans l'acide fluorhydrique et forme alors avec le fluorure de potassium un fluotantalate en fines aiguilles très peu solubles dans l'acide fluorhydrique (caractéristique).

Voir la distinction avec le niobium et le titane (pages 261-265).

Tellure.

I. TELLURURES.

Acide sulfurique. — Dégagement d'acide tellurhydrique à

odeur de raves pourries; brûle en fournissant sur les parois du tube où on l'enflamme, un dépôt de tellure.

II. TELLURITES.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique.

2° *Acide sulfureux* ou *sulfite d'ammonium*, *chlorure stanneux*, *zinc métallique.* — Dépôt noir de tellure.

3° *Hydrogène sulfuré.* — Précipité brun, soluble dans le sulfure d'ammonium et les alcalis.

III. TELLURATES.

1° *Azotate de baryum.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique ou azotique.

2° *Acide chlorhydrique.* — A l'ébullition, dégagement de chlore et formation d'oxyde tellureux, qu'on peut précipiter facilement par l'acide sulfureux.

Thallium.

I. SELS THALLEUX.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Rien avec les solutions fortement acidulées par les acides minéraux; précipité noir, incomplet, avec les solutions neutres ou faiblement acides; complet en solution acétique ou alcaline. Lorsque la solution, même très acide, contient de l'acide arsénieux ou de l'oxyde d'antimoine, il se forme un précipité orangé de sulfure double de thallium et d'arsenic ou de thallium et d'antimoine.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité noir, insoluble dans un excès de réactif, dans l'ammoniaque et le cyanure de potassium; facilement soluble dans les acides minéraux; difficilement attaqué par l'acide acétique.

3° *Acide chlorhydrique.* — Précipité blanc de chlorure, inaltérable à la lumière, insoluble dans l'ammoniaque, peu soluble dans l'eau, moins encore dans l'acide chlorhydrique étendu.

4° *Iodure de potassium.* — Précipité jaune clair, à peine soluble dans l'eau, très légèrement soluble dans un excès de réactif.

5° *Chlorure de platine*, avec acide chlorhydrique. — Dans une dissolution pas trop étendue, précipité orangé pâle de chlorure double de thallium et de platine, très peu soluble.

6° *Zinc*. — Dépôt de lamelles noires, cristallines, de thallium métallique.

II. Sels thalliques.

Ils ne sont solubles qu'à la faveur d'un excès d'acide; l'eau les décompose en hydrate thallique et acide libre.

1° *Hydrogène sulfuré*. — Réduction, accompagnée d'un dépôt de soufre.

2° *Potasse*, *soude*, *ammoniaque*. — Précipité brun, gélatineux, de peroxyde hydraté. Avec l'ammoniaque la précipitation est incomplète à froid, elle ne se produit pas en présence d'acide tartrique.

3° *Acide chlorhydrique*. — Pas de précipitation, décomposition partielle à chaud avec formation de protochlorure.

4° *Iodure de potassium*. — Précipité noir, mélange d'iodure thalleux et d'iode libre.

Le spectre des sels de thallium est simple et caractéristique (pages 123-141).

Voir la coloration communiquée par les sels de thallium à la flamme du chalumeau (page 63).

Thorium.

1° *Sulfure d'ammonium*, *potasse*, *soude*, *ammoniaque*. — Précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

2° *Carbonates alcalins* et *carbonate d'ammonium*. — Précipité blanc de carbonate basique, facilement soluble à froid dans un excès de réactif concentré, difficilement soluble dans un excès de réactif étendu.

3° *Acide fluorhydrique*. — Précipité blanc de fluorure, d'abord gélatineux, bientôt pulvérulent, insoluble dans un excès de réactif (différence avec l'alumine, la glucine, l'oxyde de zirconium, l'acide titanique).

4° *Acide oxalique*. — Précipité blanc (différence avec l'alu-

mine et la glucine), insoluble dans un excès de réactif et dans les acides minéraux étendus, soluble dans l'acétate d'ammonium acétique (différence avec l'oxyde d'yttrium et le protoxyde de cérium) et dans une solution concentrée, bouillante, d'oxalate d'ammonium, d'où il n'est pas précipité, si l'on étend d'eau et laisse refroidir (différence avec les oxydes de cérium, de lanthane, de didyme et d'yttrium) (Bunsen),

5° *Sulfate de potassium.* — Précipité blanc, cristallin, de sulfate double, insoluble dans une solution concentrée de sulfate de potassium, facilement soluble dans l'eau chaude. Le *sulfate de sodium* ne donne pas de sel insoluble dans les mêmes conditions.

6° *Eau oxygénée.* — Versée en excès dans la solution très faiblement acide de sulfate ou d'azotate de thorium, que l'on chauffe à 60°, forme un précipité blanc de sel de peroxyde, tandis que les sels de cérium et autres n'éprouvent pas de réaction semblable.

Titane.

Solutions acides d'acide titanique.

1° *Sulfure d'ammonium, ammoniaque, potasse.* — Précipité blanc, volumineux, insoluble dans un excès d'ammoniaque, très difficilement soluble dans la potasse.

2° *Eau oxygénée.* — Le liquide prend une coloration jaune orangé, qui ne passe pas dans l'éther par agitation; il y a décoloration par la poudre de zinc ou le protochlorure d'étain (Piccini, L. Lévy).

3° *Acide hydrosulfureux* (1). — Coloration rouge dans les dissolutions d'acide titanique même très étendues; l'éther, agité avec la solution, absorbe la couleur (Frésénius).

4° *Zinc, étain, fer.* — Coloration d'abord violet pâle, puis bleue (différence avec l'acide tantalique), enfin précipité bleu, qui blanchit peu à peu par l'action de l'air. Si on ajoute de la

(1) Ce réactif est obtenu en faisant réagir des rognures de zinc sur une solution d'acide sulfureux.

potasse ou de l'ammoniaque dans le liquide devenu bleu, il se forme un précipité bleu immédiat. La réduction de l'acide titanique par le zinc se produit également en présence de fluorure de potassium (différence avec l'acide niobique) en donnant alors une coloration vert clair.

5° L'acide titanique hydraté se dissout dans les acides forts; la solution étendue et portée à l'ébullition abandonne l'acide métatitanique sous forme de poudre blanche passant facilement à travers les filtres par lavage à l'eau pure. L'acide titanique desséché se redissout dans l'acide sulfurique concentré, et peut ensuite être étendu d'eau. Lorsqu'il a été calciné, il faut le fondre avec du bisulfate de potassium et reprendre par l'eau froide.

La dissolution sulfurique prend une teinte rouge cramoisi, si l'on ajoute un cristal d'hydroquinone (L. Lévy)

L'acide gallique y forme un précipité rouge sang, orangé avec l'acide tartrique, presque vert avec des sels ammoniacaux.

Voir la réaction fournie au chalumeau par le sel de phosphore (page 68) et les distinctions à établir entre le titane, le tantale et le niobium par leurs chlorures et leurs fluosels (pages 261-265).

Tungstène.

TUNGSTATES.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Dans les solutions acides, coloration bleue se formant lentement. En solution neutre ou alcaline, coloration jaune; précipité brun de sulfure, par addition d'acide.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Rien dans les solutions neutres ou alcalines, mais précipitation de sulfure brun, si l'on acidifie. Le sulfure de tungstène est soluble dans le sulfure d'ammonium, il est légèrement soluble dans l'eau pure, mais presque insoluble dans les solutions salines.

3° *Acides chlorhydrique, sulfurique, azotique.* — Précipité blanc d'acide tungstique hydraté, devenant jaune par ébullition, en se transformant en anhydride tungstique. Insoluble dans un excès d'acide (différence avec l'acide molybdique).

Soluble dans l'ammoniaque, donne, par évaporation et calcination, un résidu jaune ou verdâtre, s'il y a eu réduction partielle.

4° *Chlorure de baryum* ou *de calcium*. — Précipité blanc.

5° *Azotate d'argent*. — Précipité blanc soluble dans l'ammoniaque.

6° *Chlorure stanneux*. — Précipité jaune, devenant d'un beau bleu par l'action de la chaleur en présence d'acide chlorhydrique ou phosphorique (réaction très sensible et caractéristique).

7° *Sulfate ferreux*. — Précipité brun que les acides ne peuvent, dans aucun cas, faire virer au bleu.

8° *Zinc*. — En présence d'acide chlorhydrique ou mieux d'acide phosphorique, coloration bleue.

L'acide tungstique, fondu avec du bisulfate de potassium, puis repris par un peu d'eau pour enlever l'excès des réactifs, forme une masse blanche qui se dissout dans l'eau à l'état de tungstate de potassium.

La solution légèrement sulfurique prend une teinte violet améthyste par addition de quelques cristaux d'hydroquinone (Defacqz).

Voir la réaction fournie au chalumeau par le sel de phosphore (page 68).

Uranium.

I. — Sels uraneux.

1° *Hydrogène sulfuré*. — Rien dans les solutions acides ou même neutres.

2° *Sulfure d'ammonium*. — Précipité brun noir, se déposant lentement, facilement soluble dans tous les acides, même l'acide acétique. Insoluble dans le sulfure d'ammonium pur, mais soluble en brun dans le sulfure incolore ou jaune, contenant du carbonate d'ammonium. Le sulfure brun s'oxyde rapidement par le lavage et se transforme en sesquioxyde hydraté jaune. A l'ébullition, en présence d'un excès de sulfure d'ammonium, le sulfure se transforme en un mélange de soufre et d'oxyde brun, insoluble dans le sulfure et le carbonate d'ammonium.

3° *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité brun noir, qui devient jaune en s'oxydant au contact de l'air.

4° *Carbonates alcalins, carbonate d'ammonium.* — Précipité brun vert, s'oxydant à l'air et devenant soluble dans un excès de réactif.

5° *Phosphate* ou *arséniate de sodium.* — Précipité vert foncé, insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu.

II. — Sels uraniques.

1° *Hydrogène sulfuré* ou *sulfure d'ammonium.* — Comme les sels uraneux.

2° *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité orangé ou jaune, insoluble dans un excès de réactif.

3° *Bicarbonates alcalins, carbonate d'ammonium.* — Précipité jaune, facilement soluble dans un excès de réactif. La potasse ou la soude précipitent en partie l'oxyde d'uranium de ces solutions.

4° *Phosphate de sodium.* — Précipité jaune dans la solution rendue acétique et chauffée.

5° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité ou coloration brun rouge (très sensible).

6° *Eau oxygénée.* — Précipité jaunâtre de peroxyde. (Caractère très sensible.)

Voir la coloration des perles obtenues au chalumeau (pages 67 et 68).

Vanadium.

I. — Solutions vanadiques acides.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Dépôt de soufre et coloration bleue, due au sel hypovanadique (sel de tétroxyde de vanadium).

2° *Sulfure d'ammonium.* — Tout d'abord, précipité brun de sulfure, se dissolvant dans un excès de réactif et fournissant un liquide brun rouge. La décomposition exacte par un acide fait déposer le sulfure.

3° *Anhydride sulfureux, acide oxalique, sucre, alcool.* — Réduction en sel de tétroxyde colorant la solution en bleu et formant, par le carbonate de sodium en léger excès, un précipité grisâtre.

4° *Zinc, cadmium, amalgame de sodium.* — La solution sulfurique, étendue de 50 fois son volume d'eau, passe, par suite de réduction progressive, du jaune au vert, au vert bleuâtre, au bleu, au bleu violet et au bleu lavande.

5° *Potasse, soude.* — Après réduction, précipité brun, soluble dans un excès de réactif en une liqueur brune d'hypovanadate.

6° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité vert floconneux, insoluble dans les acides.

II. — Solutions alcalines. Vanadates.

1° *Hydrogène sulfuré* ou *sulfure d'ammonium.* — Coloration brun rouge ou rouge s'il y a très peu de vanadium; par addition d'acide sulfurique, précipité brun et liqueur bleue.

2° *Chlorure de baryum.* — Précipité blanc en liqueur ammoniacale bouillante.

3° *Acétate de plomb.* — Précipité jaune clair.

4° *Azotate de bismuth* — Précipité orangé en liqueur faiblement azotique, jaune vif en liqueur acétique, blanc jaunâtre après saturation par l'ammoniaque.

5° *Chlorure d'ammonium.* — Précipité cristallin, incolore, de métavanadate, insoluble dans une solution saturée de sel ammoniac, donnant de l'acide vanadique rouge-brun par calcination.

6° *Eau oxygénée.* — En liqueur acide, coloration rouge, ne se dissolvant pas dans l'éther (très sensible).

7° *Tanin.* — Précipité noir bleu, soluble dans les acides; s'il y a très peu de vanadium, coloration noire ou bleue (très sensible).

Voir la coloration des perles obtenues au chalumeau (pages 67 et 68).

Yttrium.

1° *Sulfure d'ammonium, alcalis, ammoniaque.* — Précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif.

2° *Carbonates alcalins, carbonate d'ammonium.* — Précipité blanc, difficilement soluble dans un excès de carbonate de potassium, plus facilement dans un excès de bicarbonate alcalin ou de carbonate d'ammonium.

3° *Acide oxalique.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, dissous par l'oxalate d'ammonium à l'ébullition (différence avec le thorium).

4° *Acide fluorhydrique.* — Précipité gélatineux, insoluble dans l'eau et l'acide fluorhydrique.

5° Les *sulfates de potassium* et *de sodium* ne précipitent pas les solutions d'yttrium même concentrées, le sulfate double d'yttrium et de potassium étant facilement soluble (différence avec les oxydes de thorium, de zirconium et de cérium).

Zinc.

1° *Hydrogène sulfuré.* — Précipité blanc de sulfure, très soluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans le sulfure d'ammonium et l'acide acétique. Dans les solutions contenant un acide fort, il ne se produit pas de précipitation; mais le dépôt de sulfure est complet en solution acétique.

2° *Sulfure d'ammonium.* — Précipité blanc de sulfure, insoluble dans le sulfure d'ammonium, la potasse, l'ammoniaque et l'acide acétique; soluble dans les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique, même étendus.

3° *Potasse, soude, ammoniaque.* — Précipité blanc d'oxyde hydraté, soluble dans un excès de réactif et dans les sels ammoniacaux. Lorsque l'excès d'alcali ajouté n'est pas trop grand, une addition de sel ammoniac provoque un nouveau dépôt d'oxyde hydraté, qui disparaît en présence d'une quantité plus importante de sel ammoniac. Lorsque l'alcali est en grand excès, le sel ammoniac ne produit aucun précipité (différence avec l'alumine).

4° *Carbonates alcalins.* — Précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

5° *Carbonate d'ammonium.* — Précipité blanc, soluble dans un excès de réactif.

6° *Phosphate de sodium.* — Précipité blanc, soluble dans les alcalis et l'ammoniaque (différence avec le manganèse).

7° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité blanc, un peu soluble dans un excès de réactif, insoluble dans l'acide chlorhydrique.

8° *Ferricyanure de potassium.* — Précipité jaune rougeâtre, soluble dans l'acide chlorhydrique ou l'ammoniaque.

Voir les caractères au chalumeau (pages 56 et 75).

Zirconium.

1° *Sulfure d'ammonium, alcalis, ammoniaque.* — Précipité blanc d'oxyde hydraté, insoluble dans un excès de réactif (différence avec l'aluminium, le glucinium et le thorium).

2° *Carbonates alcalins, carbonate d'ammonium.* — Précipité blanc, entièrement soluble dans un excès de réactif, si la zircone est seule; en présence d'autres oxydes, il y a dissolution partielle.

3° *Acide oxalique.* — Précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique, dans l'acide oxalique ou dans une solution d'oxalate d'ammonium en excès (différence avec le thorium).

4° *Hyposulfite de sodium.* — Précipité partiel blanc (différence avec l'yttrium et le didyme, qui ne sont pas précipités).

5° *Sulfate de potassium.* — Précipité blanc de sulfate double, insoluble dans un excès de réactif et dans l'acide chlorhydrique, s'il a été produit à chaud.

6° *Ferrocyanure de potassium.* — Précipité jaune foncé, très soluble dans les acides.

7° *Ferricyanure de potassium.* — Précipité vert foncé.

8° Les solutions de zircone, faiblement acidifiées par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, colorent en rouge brun, après dessiccation, le papier de curcuma (différence avec les autres terres). On devra tout d'abord réduire l'acide titanique par le zinc; sans cette précaution, la coloration brune que communique cet acide, dans les mêmes circonstances, au papier de curcuma masquerait la teinte due à la zircone (Pisani).

CHAPITRE VII

§ 17.

RÉACTIFS

Corps simples.

HYDROGÈNE

L'hydrogène est employé comme agent de réduction à température élevée.

On le prépare en traitant le zinc ou le fer par l'acide chlorhydrique étendu de 2 fois son volume d'eau ou par l'acide sulfurique mêlé à 8 ou 10 fois son volume d'eau, la dilution étant nécessaire pour éviter un échauffement trop grand et une action tumultueuse.

$$Zn + SO^4H^2 = SO^4Zn + H^2,$$
$$Zn + 2HCl = ZnCl^2 + H^2.$$

Les appareils de production continue sont très nombreux. L'un des plus simples est celui de Deville :

Deux grands flacons de 6 à 7 litres de capacité (fig. 59) sont mis en relation par leur tubulure inférieure à l'aide d'un fort tube de caoutchouc. Au fond de l'un d'eux, on place jusqu'au-dessus de la tubulure de gros fragments d'un corps inattaquable par les acides (morceaux de verre, de silex, de charbon), puis on achève de remplir avec de la tournure de zinc. Le flacon est alors fermé par un bouchon traversé par un tube à robinet. On introduit dans le second flacon 5

à 6 litres d'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau; on entr'ouvre le robinet du premier flacon, de

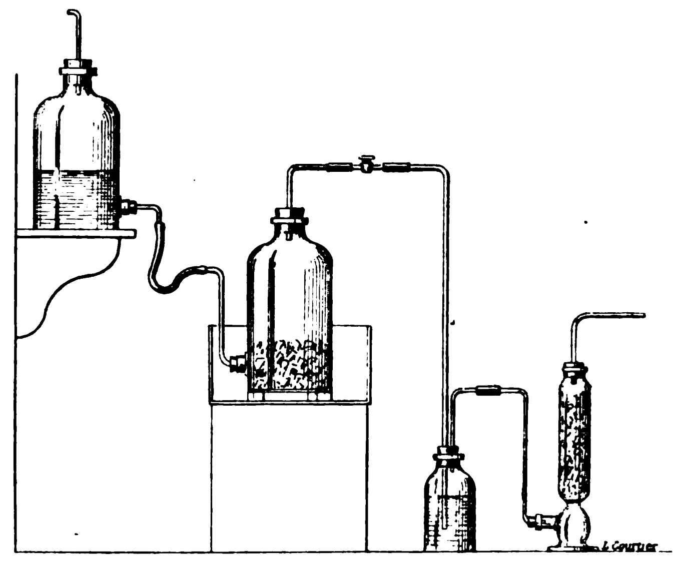


Fig. 59.

façon à y laisser pénétrer une certaine quantité de liquide acide, qui réagit sur le métal et donne lieu à un dégage-

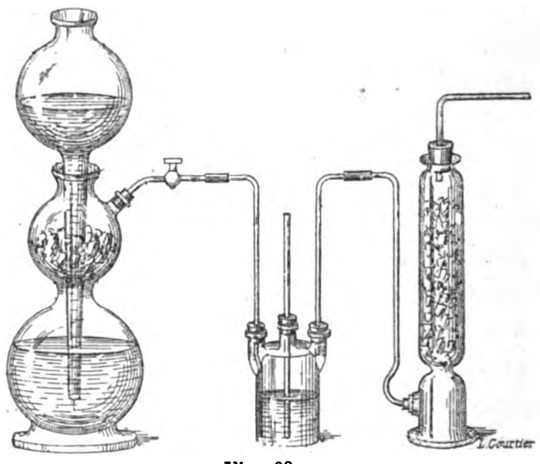


Fig. 60.

ment d'hydrogène, entraînant avec lui l'air contenu dans l'appareil. Une production de gaz assez rapide doit être ainsi

réalisée pendant un quart d'heure au moins; on ferme ensuite le robinet, le gaz refoule le liquide, l'attaque du zinc se ralentit, puis cesse bientôt. Il suffira, par la suite, d'ouvrir le robinet pour obtenir un courant d'hydrogène, que l'on purifiera par l'un des procédés décrits plus loin.

L'appareil de Kipp, aujourd'hui très répandu (fig. 60), est formé d'un vase à deux boules séparées par un étranglement, que traverse le tube vertical d'un second vase de verre, où l'on verse l'acide étendu. La boule supérieure du premier vase a son col rodé à l'émeri et fermé exactement par le tube du second. Une tubulure latérale porte un bouchon et une tubulure à robinet qu'on tient ordinairement fermé et qu'on ouvre au moment où l'on veut employer le courant gazeux. Le gaz développé par l'attaque du zinc au contact de l'acide exerce sur celui-ci une pression, qui l'oblige à s'élever dans le tube et dans le réservoir supérieur en s'abaissant, d'autre part, dans le réservoir inférieur, de manière à n'être plus au contact du zinc, en sorte que l'attaque est interrompue, jusqu'au moment où l'ouverture du robinet et le dégagement du gaz diminuent la pression.

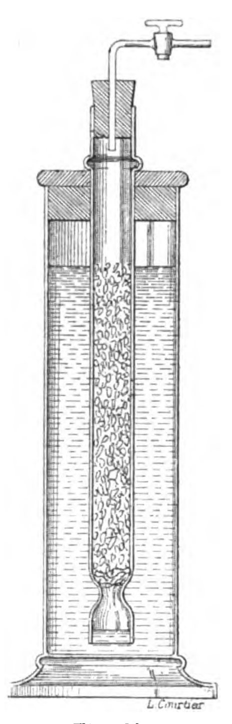


Fig. 61.

L'appareil de Kipp, dont le fonctionnement est, comme on le voit, analogue à celui de l'appareil de Deville, a l'avantage de tenir moins de place; mais il donne un courant moins abondant et moins prolongé. Il demande un soin particulier pour son bon entretien. Le bouchon de verre de la boule inférieure sera légèrement graissé pour éviter qu'il se coince dans la tubulure; il sera prudent de l'assujettir à l'aide d'un petit cordon, pour l'empêcher de céder à la pression du liquide.

Un autre appareil, exigeant peu de place, est simplement

formé d'un récipient cylindrique en verre (fig. 61) dans lequel on introduit un cylindre plus petit rempli de tournure de zinc et dont l'ouverture inférieure un peu étranglée est partiellement obturée par quelques fragments d'un corps inerte, tandis que l'ouverture supérieure est fermée par un bouchon portant un tube à robinet. L'acide étendu est versé dans le cylindre extérieur; il n'est en contact avec le métal que lorsque l'on ouvre le robinet destiné à l'évacuation du gaz. Le principe est d'ailleurs identique à celui du précédent

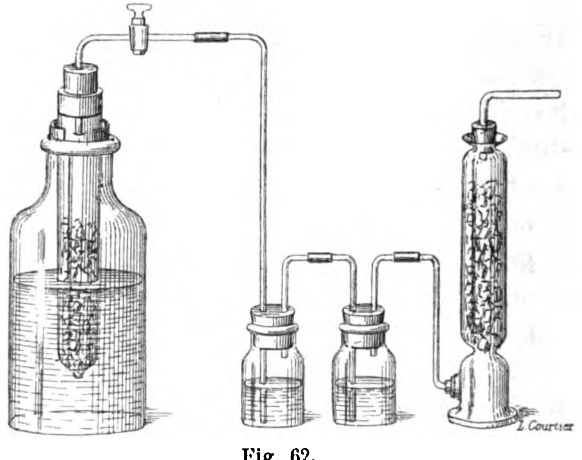


Fig. 62.

appareil, la mise en marche se réalise dans les mêmes conditions.

Lorsqu'on a besoin d'une faible quantité de gaz à la fois, on trouve commode de se servir d'un petit appareil composé d'un flacon en partie rempli d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu (fig. 62). Ce flacon a une large tubulure, dans laquelle est soutenu, par un bouchon entaillé dans sa longueur ou par plusieurs lames de liège, un tube de 4 ou 5 centimètres de diamètre et 30 centimètres de longueur, se terminant en bas par un orifice étroit au-dessus duquel on place des lames de zinc. A la partie supérieure, ce gros tube est hermétiquement fermé par un bouchon portant un tube à robinet. L'attaque du zinc par l'acide dégage de l'hydrogène

qui s'écoule par le robinet, lorsque celui-ci est ouvert. Fermé, il oblige le gaz à s'accumuler dans le tube vertical et à refouler l'acide jusqu'à l'orifice inférieur. Le courant gazeux doit être lent et peu prolongé.

Dans tous les dispositifs précédents, l'attaque se réalise dans de bonnes conditions; car, se produisant par la partie inférieure, elle permet au métal inaltéré de venir remplacer celui qui a disparu sous l'action de l'acide. L'épuisement de la liqueur acide s'effectue au contraire dans des conditions peu satisfaisantes; car les parties les plus denses, chargées de sel et devenues impropres à toute action sur le métal, sont précisément celles qui tendent constamment à mouiller ce dernier; on peut, il est vrai, remédier à cet inconvénient en agitant l'appareil, de façon à provoquer le mélange des liquides; cela est facile à faire avec le premier appareil, mais plus incommode avec les autres.

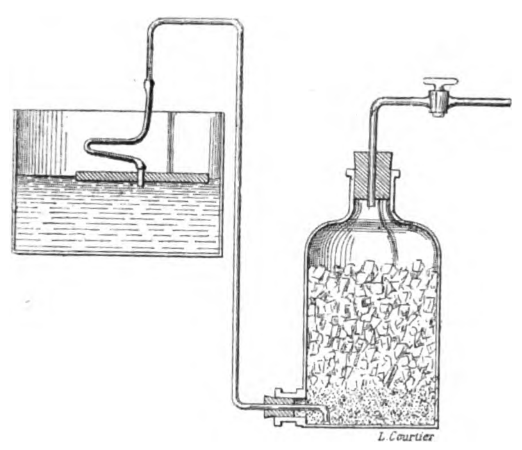


Fig. 63.

On satisfait à ce desideratum par le dispositif suivant (fig. 63) :

Un flacon tubulé est rempli de substances inertes sur une hauteur de quelques centimètres, puis on achève de le remplir avec du zinc; ce flacon est mis en relation avec le flacon à acide placé plus haut par l'intermédiaire d'un tube de verre de diamètre un peu fort (8 à 10^{mm}), plusieurs fois recourbé et terminé par un caoutchouc flexible fixé à un flotteur de liège. L'ensemble formé des deux tubes de verre et de caoutchouc agit comme un siphon, qu'il suffit d'amorcer une fois par aspiration au tube de dégagement et qui

prélève toujours dans l'acide la partie la plus légère, ayant sur le métal le maximum d'action. La solution acide agit ainsi jusqu'à complet épuisement, elle peut être renouvelée sans introduction d'air dans le flacon contenant le métal.

On peut, d'ailleurs, tourner le petit inconvénient pouvant résulter du désamorçage possible du siphon par l'emploi d'un flacon à tubulure pour contenir l'acide, le caoutchouc plonge complètement dans le liquide acide, où il est maintenu à l'aide d'un flotteur formé d'un bouchon de liège.

Purification. — Le zinc employé à la préparation de l'hydrogène peut contenir du plomb, du fer, du carbone, de l'arsenic,

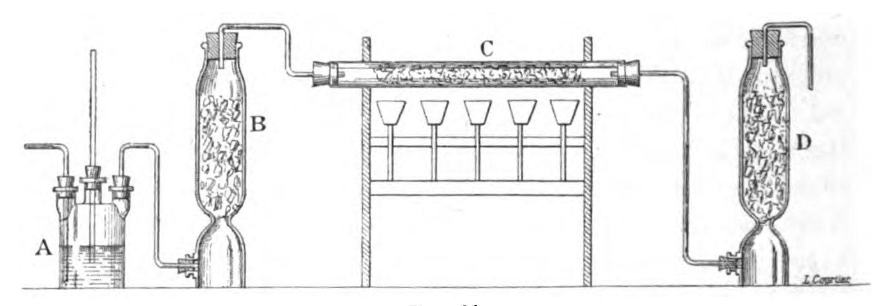


Fig. 64.

du soufre. Dans le fer on retrouve comme principales impuretés, du carbone, du silicium, du phosphore, de l'arsenic, du soufre. Enfin les acides eux-mêmes contiennent de l'arsenic, du plomb, etc.

L'hydrogène obtenu n'est donc jamais complètement pur, il possède une odeur désagréable due à la présence de carbures, sulfure, arséniure, phosphure, siliciure d'hydrogène. On le fera passer dans un flacon laveur A (fig. 64) à demi rempli d'acide sulfurique concentré, qui retient la plus grande partie de l'eau, entraînée mécaniquement, et une certaine quantité d'acide chlorhydrique, d'acide sulfhydrique et de carbures d'hydrogène; des fragments de potasse, placés dans une éprouvette à pied B, arrêteront ce qui reste des acides sulfurique, chlorhydrique, sulfhydrique et sulfureux, ainsi que le siliciure d'hydrogène venant du premier flacon; un

tube de verre C rempli de tournure de cuivre et maintenu au rouge, permettra de fixer sur le métal le phosphore, l'arsenic, le silicium, le soufre des composés hydrogénés; une dernière éprouvette D à chlorure de calcium complètera la dessiccation.

Le dispositif de Dumas est quelquefois usité : il comprend deux tubes en U contenant de la pierre ponce imbibée d'azotate de plomb qui retient l'hydrogène sulfuré, deux autres tubes à sulfate d'argent, qui décompose l'hydrogène arsénié et l'hydrogène phosphoré, et un dernier tube à potasse, desséchant le gaz et retenant les acides et l'hydrogène silicié.

Plusieurs chimistes ont adopté une disposition, qui consiste à faire barboter le gaz dans un premier flacon laveur (fig. 59 ou 60) contenant une solution concentrée de bichromate de potassium, préparée avec 100 grammes de ce sel, 50 grammes d'acide sulfurique et de l'eau pour former 1 litre. Ce mélange très oxydant brûle les hydrures divers et ne laisse passer que du gaz carbonique et de l'eau, qu'on retient plus loin dans une éprouvette à pied, remplie de fragments de ponce potassée et dans un tube à ponce sulfurique.

On réussit également bien à retenir les hydrogènes sulfuré, phosphoré et arsénié par le permanganate de potassium, qui peut agir comme oxydant énergique, soit en solution acide, soit en solution alcaline. A cet effet, le courant gazeux lent, tel que celui qu'on obtient avec l'appareil de la fig. 62, est conduit dans deux flacons laveurs contenant : le premier, une dissolution assez concentrée de permanganate de potassium avec un peu d'acide sulfurique; le second, la même solution avec une suffisante quantité de potasse caustique (Schabig). On brûle ainsi tous les composés hydrogénés à l'exception des hydrocarbures Un tube à chlorure de calcium desséché sert à arrêter l'humidité.

Caractères. — L'hydrogène sortant de ces appareils doit, s'il est pur, être inodore et brûler avec une flamme incolore, à peine visible. Cette flamme, écrasée par une soucoupe de porcelaine

froide, ne doit former qu'un faible dépôt d'eau pure, sans aucune réaction acide et sans aucune tache sur la porcelaine.

Emplois. — L'hydrogène pur et sec peut être employé à divers usages pour l'analyse chimique : soit à la réduction d'oxydes métalliques, comme les oxydes de fer, qu'on ramène à l'état de fer métallique, ou comme les oxydes de manganèse, qu'on amène seulement à l'état de protoxyde; soit à la réduction de chlorures, comme celui d'argent qu'on transforme en argent métallique; soit à la calcination de sulfures métalliques à excès de soufre, dans le but d'obtenir un sulfure stable et bien défini, qui présente, en général, le minimum de sulfuration, Cu^2S par exemple en partant de CuS, FeS en partant d'un sulfure de fer à excès de soufre, ZnS en partant du sulfure de zinc plus ou moins oxydé, qu'on a mêlé avec du soufre avant de le soumettre à la calcination.

Le zinc et l'acide purs ne doivent pas être employés seuls et sans précaution pour la préparation de l'hydrogène; l'attaque se produirait avec une excessive lenteur, le métal se recouvrant d'une couche formée de bulles gazeuses, qui s'opposent au contact avec l'acide. Pour obtenir une action suffisamment vive, il faut mêler la tournure de zinc à des fragments d'un métal plus difficilement attaquable, cuivre, plomb ou platine de préférence; il se forme un couple voltaïque et l'hydrogène se dégage à la surface du métal inattaqué. Le même résultat peut être également obtenu en introduisant dans l'acide quelques gouttes de chlorure de platine

Raoul Pictet a préparé de l'hydrogène pur et sec par la calcination d'un mélange de potasse et de formiate de potassium : $CO^2HK + KOH = CO^3K^2 + H^2$. Le procédé n'est pas économique; il ne se prête pas à la production continue de volumes gazeux importants.

Une dissolution alcaline de potasse ou de soude peut être décomposée par l'aluminium ou le zinc avec production d'hydrogène; cette réaction n'est utilisée que dans des cas tout à fait spéciaux, par exemple pour la réduction des com-

posés oxygénés de l'azote dans la solution même où se fait la réaction.

Enfin, l'eau peut être décomposée soit par le potassium avec dégagement d'hydrogène seul; soit par la pile, avec dégagement d'hydrogène et d'oxygène, qui, réunis, constituent le mélange détonant employé dans les analyses de gaz.

OXYGÈNE

L'oxygène est utilisé pour produire les combustions, comme celle du carbone dans une fonte, celle du carbone et de l'hydrogène dans une matière organique, celle du soufre dans un sulfure, etc.

On le prépare le plus souvent par la calcination du bioxyde de manganèse ou du chlorate de potassium; on peut l'obtenir aussi en chauffant du bichromate de potassium avec de l'acide sulfurique, en décomposant du chlorure de chaux à l'aide d'un peu de chlorure de cobalt, en traitant un mélange de bioxydes de baryum et de manganèse par l'acide chlorhydrique.

1. Le bioxyde de manganèse placé dans une cornue de grès se décompose au rouge en oxygène et oxyde salin :

$$3MnO^2 = 2O + Mn^3O^4.$$

Comme le bioxyde employé contient des impuretés, il s'en retrouve un certain nombre dans le gaz obtenu; c'est de l'anhydride carbonique provenant de la décomposition du carbonate de calcium; de l'azote avec composés oxygénés provenant des azotates; de la vapeur d'eau venant des hydrates de bioxyde ou de sesquioxyde; la plupart de ces composés peuvent être retenus, en faisant passer le gaz dans un flacon laveur à potasse, puis dans une éprouvette desséchante.

L'action de l'acide sulfurique chaud et concentré sur le bioxyde de manganèse, aboutissant à la production de sulfate de protoxyde, semble tout d'abord plus avantageuse que la précédente méthode, puisqu'elle doit donner la moitié de

l'oxygène du bioxyde au lieu du tiers seulement fourni par simple calcination :

$$MnO^2 + SO^4H^2 = SO^4Mn + H^2O + O.$$

Mais il n'y a en réalité aucun avantage à employer ce procédé; le bioxyde de manganèse s'attaque difficilement par l'acide sulfurique et l'oxygène est alors principalement fourni par les hydrates d'oxydes existant en proportion variable dans le bioxyde naturel; le gaz est d'ailleurs chargé des mêmes impuretés que dans la méthode par calcination.

2. La décomposition du chlorate de potassium par la chaleur modérée dans une cornue de verre fournit un gaz plus pur; il peut y avoir un peu de chlore dégagé; mais on l'évite en mêlant au chlorate un peu de chaux, de magnésie ou de carbonate de sodium. L'opération demande des précautions particulières. Si l'on emploie en effet le chlorate seul, au lieu d'obtenir directement la réaction : $ClO^3K = KCl + 3O$, on constate la formation intermédiaire de perchlorate : $2ClO^3K = KCl + ClO^4K + 2O$, qui, chauffé plus fort, se décompose à son tour, et cela avec dégagement de chaleur, sans qu'il soit quelquefois possible de modérer la réaction et avec une brusquerie telle que l'appareil se trouve brisé. La prudence oblige à ne pas employer plus de 25 grammes de chlorate dans une cornue de 45 centimètres cubes.

Pour éviter cet inconvénient, on ajoute au chlorate une petite quantité d'oxyde de cuivre, d'oxyde rouge de manganèse ou d'oxyde naturel choisi bien pur. La réduction se fait alors régulièrement et directement du chlorate au chlorure. Cette opération est réalisée pour les besoins des laboratoires dans l'appareil de Salleron (fig. 65), formé d'une cornue de fonte en deux parties, la cuvette A et le cha-

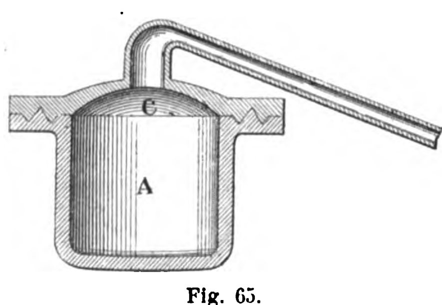


Fig. 65.

piteau C, réunies par un lut en plâtre ou par du sable fin, pouvant céder facilement sous l'action d'un excès de pression accidentel. Le gaz purifié par la potasse est recueilli dans un gazomètre, d'où on pourra l'extraire au fur et à mesure des besoins.

3. Quand on chauffe le bichromate de potassium cristallisé avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'oxygène avec production de sulfate chromique et de sulfate de potassium :

$$2Cr^2O^7K^2 + 4SO^4H^2 = SO^4K^2 + (SO^4)^3Cr^2 + 4H^2O + 3O.$$

Cette réaction est peu utilisée.

4. On se sert plus volontiers, pour certaines combustions, de la méthode fondée sur la décomposition de l'hypochlorite de calcium en solution aqueuse, chauffée vers 70 à 80° en présence de quelques gouttes de chlorure de cobalt. L'oxyde de cobalt paraît jouer ici un rôle analogue à celui de l'oxyde de manganèse chauffé avec du chlorate de potassium, c'est-à-dire se prêter à une série de suroxydations et de décompositions rapides. Il y a alors dégagement régulier d'oxygène et formation de chlorure de calcium : $(ClO)^2Ca = CaCl^2 + 2O$. On ajoute un peu de paraffine pour éviter la formation de mousse.

On obtient, d'après le même principe, un courant régulier d'oxygène, lorsque l'on fait arriver lentement un courant de chlore dans un flacon chauffé à 50-60° et contenant de la chaux et un sel de cobalt en dissolution. Ce mode de préparation de l'oxygène, indiqué par Rosenstiehl, est devenu assez facile à employer avec l'appareil imaginé par Bidet (1), permettant d'obtenir un courant assez régulier d'oxygène pur, dans des conditions commodes pour les analyses, notamment les combustions de substances organiques ou de combustibles minéraux.

5. Cl. Winkler a proposé un procédé fondé sur le même principe : une série de flacons de Woulf, dont le dernier porte un tube de dégagement, reçoivent un lait de chaux et sont

(1) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1886; t. XLV, p. 81.

chauffés au bain-marie vers 50°; on verse dans chacun quelques gouttes de chlorure de cobalt et on fait arriver au fond du premier flacon un courant de chlore. Il se produit du chlorure de chaux qui se détruit à mesure de sa formation; le chlore est entièrement retenu dans la série des flacons et l'oxygène se dégage seul. Il convient de le faire passer dans un flacon laveur contenant une lessive de potasse et ensuite dans un tube dessèchant.

6. Un autre procédé de préparation de l'oxygène à froid, donné par G. Neumann, consiste à garnir un appareil de Kipp, comme celui employé pour la préparation de l'hydrogène, avec des morceaux d'une pâte durcie, préparée comme il va être dit, et à produire l'attaque au moyen d'acide chlorhydrique d'un poids spécifique égal à 1, 12, qu'on obtient en ajoutant à de l'acide fort un égal volume d'eau. D'après M. Bouchardat, il vaut mieux encore employer l'acide acétique. La pâte est formée en gâchant ensemble 2 parties de bioxyde de baryum, 1 partie de bioxyde de manganèse naturel et 1 partie de plâtre avec un peu d'eau. On laisse durcir après avoir découpé par un fil de fer en petits cubes. Ces cubes se maintiennent assez bien, tandis que le gaz se dégage. Il faut le laver dans une lessive alcaline (1).

$$MnO^2 + BaO^2 + 4(C^2H^4O^2) = Mn(C^2H^3O^2)^2 + Ba(C^2H^3O^2)^2 + 2H^2O + O^2.$$

7. On peut aussi se servir de l'eau oxygénée du commerce, que l'on se procure aujourd'hui aisément, pour obtenir à froid un courant régulier d'oxygène, par décomposition au contact de bioxyde de manganèse. Il suffit de faire écouler doucement par un robinet ou par un tube fin l'eau oxygénée d'un réservoir supérieur dans un flacon à deux tubulures renfermant une couche épaisse de bioxyde de manganèse en grains, supportée par des fragments de verre ou du gravier quartzeux. La décomposition de l'eau oxygénée se fait rapidement au contact du bioxyde de manganèse; le liquide décomposé s'écoule au fond du flacon et sort par une tubulure recourbée; le gaz se dégage

(1) *D. chem. Gesellschfat*, t. XX, p. 1584. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1887, t. XLVIII, p. 494.

par la tubulure supérieure et se dessèche sur une colonne de chaux sodée, au delà de laquelle il peut être employé pour des combustions à produire.

8. Volhard a conseillé d'utiliser d'une façon analogue la réaction de l'eau oxygénée sur le chlorure de chaux :

$$CaOCl^2 + H^2O^2 = CaCl^2 + H^2O + O^2.$$

9. Signalons enfin la facilité que l'on a aujourd'hui dans quelques villes à se procurer des cylindres métalliques à parois résistantes, remplis de gaz oxygène préparé industriellement et comprimé, depuis 5 atmosphères (récipients en tôle) jusqu'à 30 ou 40 atmosphères et même jusqu'à 120 atmosphères (cylindres en acier). Il suffit d'ouvrir très faiblement un robinet pointeau pour obtenir l'écoulement d'un courant d'oxygène suffisamment lent et régulier.

Le gaz est préparé industriellement, quelquefois en décomposant l'eau par la pile, ce qui peut fournir de l'oxygène très pur, plus souvent en l'extrayant de l'air atmosphérique. Le procédé employé dans la fabrique de Brin frères est fondé sur la transformation du protoxyde de baryum en bioxyde par calcination à la température de 700° dans de l'air qu'on a bien dépouillé de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique en le faisant passer dans un lait de chaux et sur une colonne de chaux vive et que l'on comprime à 2 atmosphères pendant dix minutes environ. Dans une seconde phase de l'opération, la température étant maintenue à 700°, on produit la transformation inverse en faisant le vide à $0^m,06$ de mercure, de manière que la tension de dissociation du bioxyde soit supérieure à la pression de l'oxygène dégagé. Cette modification du mode de décomposition du bioxyde de baryum permet d'employer la même matière pendant plusieurs années, tandis que la calcination à températures variables et au-dessus du rouge produisait une désagrégation rapide de la baryte, qui devenait très vite inactive.

L'oxygène ainsi emmagasiné ne contient guère comme impuretés que 5 à 6 p. 100 d'azote et d'argon, ce qui ne présente aucun inconvénient dans la majorité des cas; pour les expé-

riences délicates réalisant la combustion de matières organiques, il sera prudent de purifier le gaz commercial en le faisant passer successivement sur une colonne d'oxyde de cuivre chauffé au rouge pour brûler les carbures, dans une solution concentrée de potasse pour absorber l'anhydride carbonique et finalement dans des tubes en U pleins de ponce sulfurique pour retenir l'humidité; le gaz ainsi débarrassé de toute trace d'impuretés autres que l'azote et l'argon peut servir en toute sécurité à l'oxydation des matières organiques.

CHLORE

Le chlore serait l'un des réactifs les plus précieux et les plus employés pour la voie humide et même pour la voie sèche, si l'odeur forte et suffocante qui lui est propre, n'en rendait l'application pénible et même parfois dangereuse. Sa grande affinité pour l'hydrogène permet, d'une façon générale, la production de phénomènes d'oxydation très énergiques; il déplace le brome et l'iode de leurs combinaisons, il favorise la dissolution de certains métaux (or, platine, etc.), il provoque l'attaque par voie sèche de quelques composés métalliques ou salins, il décompose les sulfures, les matières organiques, etc., etc.

On l'emploie soit à l'état gazeux, soit en solution, en le tirant de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium.

Gaz. — 1° On le prépare au moyen de l'acide chlorhydrique, en mettant dans un grand ballon à deux tubulures du bioxyde de manganèse naturel et versant ensuite assez d'acide chlorhydrique concentré pour produire une bouillie un peu épaisse. Le dégagement de chlore se produit presque aussitôt; lorsqu'il vient à se ralentir, on ajoute de l'acide et on chauffe légèrement, par l'intermédiaire d'un bain de sable placé sur un fourneau à gaz ou avec quelques charbons :

$$MnO^2 + 4HCl = MnCl^2 + 2H^2O + 2Cl.$$

On ne chauffera pas au delà de 35 à 40°, pour éviter une volatilisation notable d'acide chlorhydrique et surtout, à une

température supérieure à 55 ou 60°, où se produit une décomposition donnant un dégagement d'oxygène suivant la formule :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl^2 + H^2O + O.$$

Si le dégagement se ralentit, on laisse refroidir et on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré.

On peut remplacer l'appareil précédent par un dispositif à dégagement intermittent, composé de deux flacons réunis vers le fond, par un gros tuyau de caoutchouc; l'un des flacons renferme de l'acide chlorhydrique concentré, l'autre du bioxyde de manganèse; celui-ci est chauffé au bain-marie et fermé par un bouchon de caoutchouc non vulcanisé, portant un tube coudé à robinet de verre, qui conduit le gaz aux flacons laveur et desséchant par des tubes en verre et un caoutchouc non vulcanisé (Voy. fig. 59).

Le minerai de manganèse du commerce renferme souvent des carbonates de calcium et de baryum, qui donneraient lieu, dans cette préparation, à un dégagement de gaz carbonique. Le plus souvent, la présence de ce gaz est sans inconvénient; mais, si on veut l'éviter, il suffit de traiter le minerai concassé en petits fragments, par l'acide azotique étendu, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence, de laver et de sécher.

Le gaz entraîne des vapeurs ou des gouttelettes d'acide chlorhydrique et une certaine quantité de chlorures de manganèse et de fer. On les retient dans un flacon laveur avec de l'eau. Pour avoir le gaz sec, il faut un flacon laveur à acide sulfurique ou bien des tubes à acide sulfurique et à chlorure de calcium desséché.

2° On emploie le chlorure de sodium en faisant réagir, sur 5 parties de bioxyde de manganèse finement pulvérisé et 6 parties de sel marin en gros cristaux, un mélange refroidi de 15 parties d'acide sulfurique et de 7 parties d'eau (Wiggers). L'acide sulfurique décompose le chlorure de sodium à la température ordinaire avec production de bisulfate de sodium et d'acide chlorhydrique, qui, réagissant sur le bioxyde de manganèse, fournit du chlore et du chlorure de manganèse; mais ce dernier sel en présence d'acide sulfurique donne du

sulfate de manganèse avec mise en liberté d'acide chlorhydrique, qui agit sur une nouvelle quantité de bioxyde. On obtient donc comme terme de la réaction du bisulfate de sodium, du sulfate de manganèse et du chlore :

$$MnO^2 + 2NaCl + 3SO^4H^2 = 2Cl + 2SO^4NaH + SO^4Mn + 2H^2O.$$

Le gaz est purifié comme précédemment. Si l'on veut éliminer des traces possibles d'oxygène, venant de l'air primitivement contenu dans l'appareil et incomplètement balayé, on fera passer le gaz sec sur une colonne de charbon chauffé au rouge. Comme le lavage dans l'eau ne permet pas l'élimination complète de l'acide chlorhydrique, on devra, si cela est nécessaire, s'en débarrasser complètement en conduisant le gaz à travers un tube en U rempli de bioxyde de manganèse. On devra se rappeler enfin que les premières portions de chlore dégagé peuvent contenir une certaine quantité de brome, plus ou moins forte suivant la composition du sel employé.

3° Le chlore peut être préparé dans des appareils qui fournissent à froid un dégagement régulier de gaz.

Mermet a indiqué l'emploi de deux flacons, contenant, l'un de l'acide chlorhydrique étendu (3 vol. acide du commerce et 2 vol. eau), l'autre du chlorure de chaux en boulettes grosses comme des noix, séchées à l'air, reposant sur un lit de fragments de tubes de verre et de verre cassé ; on arrête l'anhydride carbonique du chlorure impur par une colonne de chlorure de chaux; mais il passe un peu d'acide hypochloreux avec le chlore.

Winkler a employé de la même façon des baguettes d'hypochlorite de calcium mêlé de plâtre; Thiale, de l'hypochlorite seul aggloméré par compression.

Kammerer a conseillé de faire tomber l'acide chlorhydrique goutte à goutte dans une solution de chlorure de chaux.

On peut aussi, pour l'obtenir très pur, en quantité déterminée. faire réagir l'acide chlorhydrique sur le bichromate de potassium.

4° Enfin, on peut aujourd'hui se procurer du chlore liquide à une pression qui varie de 6 à 10 atmosphères entre les

températures de 15° et de 35°. Le réactif est enfermé dans des récipients en fer forgé, essayés à plus de 100 atmosphères. Il y a, à la partie supérieure, deux robinets, l'un servant à l'introduction du liquide, l'autre à la sortie du gaz. Celui-ci est obturé par un pointeau en bronze percé de part en part, avec filetage et presse-étoupe garni de plomb durci, pour assurer l'étanchéité; le robinet est manœuvré au moyen d'une petite clef (1).

Le chlore anhydre n'attaque pas du tout le fer, le cuivre, le plomb. On conservera donc en toute sécurité un récipient de ce genre, pesant 7 kilogrammes et contenant 4 kilogrammes de chlore, d'où l'on pourra à tout instant faire écouler un courant gazeux plus ou moins rapide, sans avoir les pertes de temps et les ennuis d'une préparation. Malheureusement, ce dispositif n'est avantageux que dans le cas d'utilisation journalière. Si le robinet reste fermé quelque temps, il se grippe, et il devient impossible de le faire fonctionner.

Eau de chlore. — Pour obtenir la solution de chlore, il suffit de conduire le gaz sans dessiccation préalable dans un flacon plein d'eau froide, qu'on laisse saturer. Cette solution devra être conservée à l'abri de la chaleur et de la lumière dans des flacons en verre noir, pour éviter sa rapide transformation en acide chlorhydrique :

$$H^2O + 2Cl = 2HCl + O.$$

L'eau de chlore doit être entièrement volatile; agitée avec un peu de mercure jusqu'à disparition complète de l'odeur de chlore, elle doit fournir après filtration un liquide sensiblement neutre (absence d'acide chlorhydrique); enfin, elle ne doit pas colorer le sulfure de carbone, par agitation en présence de zinc en poudre fine (brome).

Elle sert à décomposer les bromures et les iodures; elle sert aussi comme dissolvant de l'or et du platine, ainsi que des sulfures, et comme oxydant pour divers composés en

(1) Fribourg. *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1893; t. IX, p. 351.

dissolution, Mais, pour ces derniers emplois, on préfère ordinairement le chlore gazeux, que l'on conduit dans la dissolution même, où l'on veut produire la chloruration ou l'oxydation.

BROME

Le brome, tel qu'on le rencontre dans le commerce, est généralement d'une pureté suffisante pour les usages analytiques. Ses propriétés chimiques, si voisines de celles du chlore, permettent souvent de l'employer pour produire des phénomènes semblables.

Le brome étant soluble dans environ 30 parties d'eau à 15°, on emploie presque toujours sa solution, de préférence au liquide lui-même, très facilement volatil et dont les vapeurs sont extrêmement pénibles à respirer. Il suffit, pour préparer cette solution, d'introduire dans une fiole de 500 centimètres cubes, bouchée à l'émeri, 50 centimètres cubes environ de brome, puis de compléter avec de l'eau froide et d'agiter vigoureusement quelques instants. L'eau saturée est employée au fur et à mesure des besoins et remplacée chaque fois par un égal volume d'eau distillée jusqu'à dissolution presque complète du brome, laissant parfois un résidu formé d'impuretés insolubles. On emploie quelquefois la dissolution du brome dans le bromure de potassium à 10 p. 100, lorsqu'on veut avoir un réactif neutre et concentré (de Koninck).

Le brome est utilisé pour la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique, pour la peroxydation du manganèse en solution acétique presque neutre ou en solution ammoniacale, pour la précipitation du nickel (en présence du cobalt) dans une solution de cyanure alcalin, pour oxyder l'hydrogène sulfuré ou les sulfures en présence d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique, etc.

IODE

L'affinité manifestée par l'iode pour l'hydrogène et les

réactions oxydantes qui peuvent en résulter, sont susceptibles d'être utilisées dans l'analyse qualitative ou quantitative au même titre que celles du chlore ou du brome. En présence d'eau et d'acide sulfureux, par exemple, l'iode décomposant l'eau s'emparera de l'hydrogène pour donner de l'acide iodhydrique, tandis que l'acide sulfureux se transformera en acide sulfurique.

$$SO^2 + 2I + 2H^2O = SO^4H^2 + 2HI.$$

Par un mécanisme analogue, l'iode peut oxyder l'acide phosphoreux et l'acide arsénieux.

En présence d'une solution sulfhydrique, il donnera de l'acide iodhydrique avec du soufre libre.

$$H^2S + 2I = 2HI + S.$$

Mais comme la solubilité de l'iode dans l'eau pure est excessivement faible (1/5500 seulement), la solution simplement aqueuse de ce métalloïde n'est que très rarement utilisée; l'iode est plus soluble dans l'eau chargée d'acide iodhydrique et surtout d'iodures alcalins; il se dissout très bien aussi dans l'alcool et l'éther, qu'il colore en beau rouge ainsi que la solution d'iodures, dans la benzine, le chloroforme et l'éther, qu'il colore en violet améthyste. On met à profit sa solubilité dans les iodures alcalins pour préparer les liqueurs titrées utilisées dans les dosages volumétriques. (Voyez iodométrie, chapitre XII).

Il est prudent de ne pas compter sur la pureté absolue du réactif fourni par le commerce et d'effectuer soi-même une distillation à température modérée, en mettant à part le sublimé formé au début et à la fin de l'opération, de manière à éliminer l'humidité et les poussières. Pour éviter toute trace de brome ou de chlore, on broie l'iode avec le dixième de son poids d'iodure de potassium; on place le mélange dans une capsule de porcelaine plate, on chauffe avec précaution sur une plaque de fer, tout doucement d'abord, pour sécher; puis, lorsque les vapeurs commencent à apparaître avec leur couleur violette, on les recueille en les condensant sur les parois d'un grand entonnoir retourné

sur la capsule. Le chlore et le brome restent combinés au potassium, avec l'excès d'iodure entrant dans le mélange.

Chauffé dans un verre de montre, l'iode doit se volatiliser entièrement. On le conserve dans un flacon bouché à l'émeri.

SOUFRE

La fleur de soufre lavée est employée, seule ou avec courant d'hydrogène, pour produire par calcination des sulfures de composition définie. On peut se servir aussi du soufre en canon pulvérisé.

Dans l'un et l'autre cas, la poudre de soufre ne devra laisser aucun résidu à la distillation.

ZINC

Le zinc métallique est souvent employé pour la réduction des persels de fer en vue d'un dosage volumétrique, ou pour la précipitation du cuivre, de l'étain, etc.

On peut obtenir aujourd'hui, dans le commerce, le zinc métallique suffisamment exempt de fer pour permettre un dosage volumétrique exact; on s'en assure d'ailleurs en constatant que la dissolution sulfurique de quelques grammes de copeaux, faite à l'abri de l'air, se colore en rose par l'addition d'une goutte ou deux de permanganate en solution étendue.

Il est plus difficile de se procurer du zinc exempt de plomb ou de cuivre et ne laissant, par conséquent, aucun résidu lorsqu'on l'attaque par l'acide sulfurique étendu. Pour obtenir ce résultat, on devra quelquefois distiller soi-même le zinc après l'avoir placé dans une cornue en terre, que l'on dispose dans un bon fourneau à vent; le col, très incliné, est plongé par un tube en terre luté, dont l'extrémité plonge dans l'eau d'une grande capsule.

Le zinc étant souvent employé à la recherche de l'arsenic ou à la production de l'hydrogène qui doit être exempt d'arsenic, il importe de choisir un métal absolument pur à cet égard et de l'essayer par les méthodes qui seront indiquées

au chapitre de l'arsenic. La purification d'un zinc arsénifère est pratiquement presque impossible; la meilleure méthode paraît être la fusion du métal avec addition de sel ammoniac répétée au moins deux fois. Il ne faut pas négliger de s'assurer par un essai si le métal ne contient plus trace d'arsenic.

FER

Le fer métallique est surtout employé pour précipiter le cuivre, qui se dépose de ses sels avec sa couleur rouge caractéristique. Pour cet usage, on peut utiliser tout objet de fer à surface lisse, tel que lame, fil, etc.

Le fer en fils à peu près purs, connu sous le nom de fil de clavecin et contenant en moyenne 4 millièmes d'impuretés, sert à établir le titre des solutions de permanganate de potassium.

CUIVRE

Le cuivre métallique est employé pour la réduction des sels de mercure, pour la séparation de l'arsenic, pour le dosage du fer à l'état de perchlorure (méthode de Fuchs), etc... enfin, dans les analyses organiques de substances azotées, pour réduire les composés oxydés de l'azote formés pendant la combustion.

On le trouve difficilement à l'état de pureté, on peut le préparer soi-même, en électrolysant une solution cuivrique, ou bien en la précipitant par le fer; dans ce dernier cas, on doit traiter le dépôt de cuivre par de l'acide chlorhydrique bouillant pour dissoudre le fer entraîné, on lave, sèche, fond et lamine.

Pour la réduction des composés nitreux, on l'emploie en tournure ou en fils. On veillera surtout à ce qu'il ne contienne pas de fer; sa solution dans l'acide azotique doit être d'ailleurs parfaitement limpide, ne donner par l'ammoniaque aucun précipité et ne pas se troubler par addition d'acide chlorhydrique.

ÉTAIN

L'étain en lames sert à la précipitation de l'antimoine. On l'obtient dans le commerce suffisamment pur pour cet usage. Il est employé sous forme de feuilles ou de grenailles pour insolubiliser l'acide phosphorique à l'état de phosphate métastannique.

MERCURE

Le mercure métallique a été conseillé pour accélérer l'attaque des matières organiques par l'acide sulfurique concentré en vue du dosage de l'azote (méthode Kjeldahl modifiée). On l'utilise dans l'analyse gazométrique et l'électrolyse.

On le conserve sous une couche d'acide azotique étendu; il se forme une dissolution d'azotate mercureux réagissant sur la masse métallique, dont elle dissout les impuretés.

PLOMB

Le plomb pauvre sert dans les essais par voie sèche comme dissolvant de l'or et de l'argent, en vue de leur détermination quantitative. Le plomb granulé peut aussi servir à la précipitation du cuivre.

Un essai fait à blanc servira à fixer la très faible proportion de métaux précieux que le plomb contient toujours et dont il faut tenir compte dans les essais pour or et argent.

ARGENT

Dans les essais d'or par voie sèche, l'argent est souvent ajouté, soit pour obtenir un alliage attaquable par l'acide azotique dans de bonnes conditions, soit pour fournir un bouton de retour suffisamment volumineux. Les feuilles d'argent fournies par les affineurs sous le nom d'argent chimiquement pur conviennent très bien pour cet usage. L'argent pur sert encore à établir des solutions titrées en vue de la détermination volumétrique de l'argent ou du chlore. (Voir au dosage de

ces éléments.) On emploie enfin des lames d'argent pour la recherche du soufre au moyen du chalumeau (page 72) ou pour évaluer approximativement la teneur en soufre des produits de l'industrie du fer (Eggertz).

L'argent des affineurs n'est jamais chimiquement pur ; il contient toujours une proportion appréciable de cuivre, souvent des traces de sélénium, de platine, d'or, de fer, de nickel. Pour le préparer dans un état suffisant de pureté, on le dissout dans l'acide azotique, on le précipite par l'acide chlorhydrique ; le chlorure, soigneusement lavé, est dissous dans l'ammoniaque, puis décomposé par le zinc pur en excès ; on fait digérer le dépôt dans l'acide chlorhydrique concentré, on le lave finalement à l'ammoniaque, puis à l'eau pure.

Voici le procédé suivi par Stas pour obtenir l'argent chimiquement pur :

L'argent monnayé est dissous dans l'acide azotique, on évapore à sec et on fond la masse saline pour décomposer l'azotate de platine; on reprend par l'ammoniaque faible, on laisse reposer deux jours, on filtre et on étend d'eau, de telle sorte que la solution contienne 20 grammes d'argent au litre. Cette solution, colorée en bleu par le cuivre, est additionnée d'une quantité de sulfite d'ammonium suffisante pour la décolorer à l'ébullition, et on abandonne le mélange dans un vase bouché pendant quarante-huit heures; le tiers environ de l'argent se dépose sous forme cristalline. La solution, décantée, est chauffée à 60°, le reste de l'argent se précipite, tandis que le nickel ou le cobalt restent en solution. Le dépôt est mis à digérer plusieurs jours avec une solution d'ammoniaque concentrée, puis lavé, séché et fondu avec 5 p. 100 de borax additionné d'un dixième d'azotate de sodium ; on coule dans une lingotière enduite de kaolin.

OR

L'or est surtout employé, soit en fils ou en lames pour la détermination du mercure, soit en feuilles pour la recherche de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique ou du chlore.

On le trouve dans le commerce suffisamment pur pour ces usages.

PLATINE

Le platine métallique active certaines réactions par le simple contact, en remplissant le rôle d'élément de pile. Nous citerons, par exemple, l'attaque du zinc pur par les acides, la précipitation du cuivre par le zinc, la dissolution du fer par les sels de cuivre, etc.

On l'emploie en fils ou en feuilles tel que le fournissent les fabricants.

Oxydes, bases.

Eau H^2O.

L'eau est employée constamment comme dissolvant d'un très grand nombre de substances. C'est, avec la fusion, l'intermédiaire obligé d'un très grand nombre de réactions : *Corpora non agunt, nisi soluta*, disaient les alchimistes. Elle peut aussi dédoubler certains sels métalliques neutres en un composé acide soluble et un composé basique insoluble (sels de bismuth, chlorure d'antimoine, etc.).

Pour obtenir l'eau distillée, on chauffe à l'ébullition l'eau de source ou de fontaine dans une chaudière en cuivre portant un chapiteau muni d'un réfrigérant en étain. Les premières portions passant à la distillation ne devront pas être recueillies; elles peuvent contenir de l'acide carbonique et du carbonate d'ammonium. Le dernier quart sera également rejeté, comme pouvant entraîner certains sels et certains acides (acide chlorhydrique par exemple). L'eau renferme quelquefois des traces d'étain ou de plomb empruntées aux parois de l'alambic. La distillation dans une cornue de verre ne doit pas être recommandée; l'eau ainsi obtenue contient une quantité appréciable de substances dissoutes, notamment de silice et d'alcalis, provenant de l'altération du verre (de 30 à 40 milligrammes par litre).

Pour conserver l'eau pure dans un laboratoire, il faut

tenir fermée, par un bouchon à l'émeri, la carafe qui la contient et verser de la carafe dans un verre et de là dans le vase à réaction, afin d'empêcher que les vapeurs de ce vase pénètrent dans la carafe.

L'eau distillée doit être incolore, inodore et sans saveur; évaporée lentement dans une capsule de platine, elle ne doit pas laisser le plus faible résidu. Elle ne doit se troubler, même après un long temps de repos, ni par l'oxalate d'ammonium (sels de chaux), ni par le chlorure de baryum (sulfates), ni par l'azotate d'argent (chlorures); l'eau de baryte (carbonates) et le sulfure d'ammonium (cuivre, plomb, fer, étain) n'y produiront aucun changement. En présence de l'iodure de potassium, d'empois d'amidon et d'acide sulfurique étendu, elle ne présentera pas de coloration bleue (acide azoteux); par addition du réactif de Nessler, solution alcaline de biiodures de mercure et de potassium, elle ne montrera aucune coloration brune ou jaune (ammoniaque). Enfin, la présence de matières organiques dissoutes serait décelée par la décoloration des premières gouttes de permanganate ajoutées à l'eau acidifiée par l'acide sulfurique pur et chauffée.

Eau oxygénée H^2O^2.

L'eau oxygénée est susceptible d'un très grand nombre d'applications à l'analyse chimique; elle remplace avec avantage, dans bien des cas, le chlore ou le brome, dont l'usage est pénible ou incommode; lorsqu'elle a terminé son action, il est très facile de l'éliminer d'une façon complète par une simple ébullition, soit en liqueur acide, soit, mieux encore, en liqueur alcaline. Aussi, peut-elle être d'un constant usage dans l'analyse pondérale; elle est aussi très utile dans l'analyse volumétrique.

La préparation de l'eau oxygénée se fait encore souvent dans les laboratoires par le procédé de Thénard et, dans l'industrie, par un procédé très analogue.

Dans une solution très étendue d'acide chlorhydrique (200 centimètres cubes eau, 25 centimètres cubes acide chlor-

hydrique pur) maintenue froide par de la glace, on verse peu à peu une bouillie faite avec du bioxyde de baryum (12 grammes) et de l'eau, en agitant constamment :

$$BaO^2 + 2HCl = BaCl^2 + H^2O^2.$$

On décompose ensuite le chlorure de baryum par l'acide sulfurique versé goutte à goutte. Quand la précipitation du sulfate de baryum est complète, la dissolution contient autant d'acide chlorhydrique qu'au début :

$$BaCl^2 + SO^4H^2 = SO^4Ba + 2HCl.$$

On renouvelle, dans les mêmes conditions, l'addition de bioxyde de baryum et ensuite celle de l'acide sulfurique pour enrichir le liquide en eau oxygénée. Lorsqu'on a employé 45 à 50 grammes de bioxyde de baryum, la solution renferme de 12 à 15 fois son volume d'oxygène disponible. Il est indispensable de la purifier de la silice, de l'alumine et des oxydes de fer et de manganèse que contient presque toujours le bioxyde de baryum. On le fait en ajoutant 2 ou 3 parties d'acide phosphorique concentré pour 100 parties de bioxyde employé. On laisse se former un dépôt de silice et de phosphates métalliques, on filtre sur un linge, et, après avoir versé de l'eau de baryte jusqu'à réaction légèrement alcaline, on filtre de nouveau; mais, comme l'eau oxygénée est beaucoup moins stable en solution alcaline qu'en solution acide, on neutralise aussitôt la base par quelques gouttes d'acide sulfurique.

On achève la purification dans les laboratoires, en versant du sulfate d'argent pour précipiter à la fois le chlore et le baryum du chlorure.

On remplace aujourd'hui dans l'industrie l'acide chlorhydrique par un acide formant un sel insoluble avec la baryte, tel que l'acide sulfurique, l'acide fluorhydrique, l'acide fluosilicique ou l'acide phosphorique.

Lorsqu'on a ajouté une suffisante quantité de bioxyde de baryum dans la liqueur acide, on la neutralise par de l'eau de baryte et on sépare le dépôt formé par les sels de baryum et par les impuretés des réactifs.

On peut, dans les laboratoires, préparer directement de l'eau oxygénée pure en se servant de l'eau oxygénée du commerce et en versant de l'eau de baryte peu à peu, de manière à former un précipité, dont on met à part les premières parties, comme entraînant les impuretés du réactif commercial. Les dépôts suivants sont formés de bioxyde de baryum pur, que l'on recueille à part. Cette matière, délayée dans l'eau pure et versée dans une solution sulfurique donne de l'eau oxygénée étendue et un peu basique. On filtre, pour séparer les dernières impuretés; on acidifie très légèrement par l'acide sulfurique et on concentre par la chaleur ou par le froid. La congélation permet de séparer des cristaux de glace et d'enrichir l'eau oxygénée jusqu'à 80 et même, à l'aide du chlorure de méthyle, jusqu'à 137 volumes. La chaleur permet, en s'aidant du vide, de transformer l'eau oxygénée du commerce en eau titrant 250 ou 300 volumes. Le produit distillé peut titrer 6 ou 8 volumes (Hanriot) (1).

On ne cherche pas, en général, pour les usages analytiques, à avoir une solution capable de dégager plus de 10 à 12 fois son volume d'oxygène. Les solutions étendues sont beaucoup plus stables que concentrées; aussi arrive-t-il souvent que le réactif est dilué jusqu'à ne contenir que de 1 à 3 volumes d'oxygène disponible.

La distillation à température assez basse, favorisée par un abaissement de pression, est un excellent moyen pour obtenir, en partant de l'eau oxygénée ordinaire, un réactif exempt d'impuretés.

Pour les usages analytiques, on doit s'assurer si le réactif que l'on n'a pas préparé soi-même, ne renferme pas d'acide phosphorique ou de magnésie, de fluor, d'acide sulfurique ou chlorhydrique, afin de ne l'employer que si la substance étrangère n'apporte pas de difficultés ou de causes d'erreurs pour les opérations projetées.

L'eau oxygénée est décomposée, avec dégagement d'oxy-

(1) *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1885; t. I, p. 469.

gène, par divers corps, qui ne paraissent subir eux-mêmes aucune modification (noir ou mousse de platine, poudre fine de rhodium, d'or, d'argent, de charbon, de peroxyde de manganèse, etc.). Dans beaucoup de cas, il y a oxydation des corps qui produisent la décomposition (arsenic, sélénium, molybdène, tungstène, transformés en acides ; potassium, sodium, magnésium, fer, etc., transformés en hydrates; sulfures métalliques en sulfates). L'ammoniaque se convertit par oxydation en azotite et azotate d'ammonium. Les sels ferreux sont transformés en sels ferriques dans une liqueur acide ou neutre. Les sels manganeux ne sont pas peroxydés en liqueur acide; mais, si l'on sursature par l'ammoniaque ou par un alcali, il y a formation d'oxyde salin, brun noir.

L'acide molybdique dissous est transformé en acide permolybdique d'un jaune intense, l'acide titanique se colore également en jaune en passant à un état supérieur d'oxydation.

Avec divers hydrates de protoxydes, il y a formation de peroxydes hydratés (bioxydes de baryum, calcium, magnésium, zinc.....), donnant des combinaisons instables avec l'eau oxygénée, dont la présence facilite la décomposition du réactif. Un certain nombre de composés oxygénés se décomposent eux-mêmes, en même temps qu'ils produisent la décomposition de l'eau oxygénée : tels les oxydes d'argent, d'or, de mercure, le bioxyde de plomb, une solution ammoniacale d'argent ou une solution alcaline de cuivre. Une solution de permanganate alcalin donne lieu à la décomposition de l'eau oxygénée, avec dépôt d'hydrate manganique, en solution neutre ou ammoniacale; avec réduction à l'état de sel manganeux en solution acide. Une solution de bichromate de potassium donne un précipité jaune chamois en solution neutralisée; en liqueur acide, une coloration bleue due à un acide perchromique, suivie de réduction en sel de sesquioxyde de chrome; en solution alcaline ou ammoniacale, il y a transformation inverse de l'oxyde de chrome en chromate, surtout avec l'aide de la chaleur.

L'ozone et l'eau oxygénée se décomposent réciproquement en donnant de l'eau et de l'oxygène ordinaires :

$$H^2O^2 + O^3 = H^2O + 4O.$$

L'eau oxygénée pure est un liquide incolore et inodore; il ne doit pas se troubler par ébullition, ni par addition d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, d'ammoniaque ou de sulfate d'argent; il ne laissera aucun résidu par évaporation à sec.

On a proposé de donner plus de stabilité à l'eau oxygénée en l'additionnant de 2 p. 100 d'acide sulfurique, d'alcool ou d'éther.

Potasse KOH.
Soude NaOH.

La grande affinité des bases alcalines fixes pour les différents acides rend innombrables leurs applications analytiques. Elles dédoublent les sels solubles, dont elles précipitent les bases insolubles. Elles peuvent redissoudre ces bases dans certains cas, en fournissant de nouveaux sels dont l'acide est formé par la base du sel décomposé; sur ce principe sont basées la séparation de l'alumine, des oxydes de chrome, de zinc, de plomb, etc... d'avec les oxydes de fer, de bismuth, de cuivre, etc. Elles peuvent absorber les acides gazeux (CO^2, H^2S), ce qui permet la détermination pondérale de ces derniers par augmentation de poids. Au moyen des liqueurs alcalines titrées, on peut faire le dosage volumétrique des acides dissous. La propriété dissolvante qu'elles possèdent à l'égard de certains sels (chromate ou sulfate de plomb, et divers composés sulfurés) en permet la séparation et la détermination. L'aspect caractéristique que présentent divers oxydes précipités par la potasse ou la soude fait reconnaître avec certitude les métaux correspondants. Nous citerons enfin le déplacement de l'ammoniaque sous l'influence de la chaleur.

Potasse. — On trouve dans le commerce la potasse en fragments blancs déliquescents, vendus sous le nom de *potasse à*

la chaux ou de *potasse à l'alcool*, la première variété étant plus impure que la seconde.

On peut préparer soi-même l'hydrate de potasse en décomposant par la chaux le carbonate de potassium dissous dans l'eau. Il se forme un précipité de carbonate de calcium et l'alcali reste dissous :

$$CO^3K^2 + Ca(OH)^2 = 2KOH + CO^3Ca.$$

On place dans une marmite en fonte une dissolution de 100 grammes de carbonate de potassium dans environ un litre d'eau, on porte à l'ébullition et l'on introduit en différentes fois 100 grammes de chaux éteinte, en remplaçant l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. L'ébullition est continuée jusqu'à ce qu'une petite portion du liquide éclairci ne fasse plus effervescence par les acides. On laisse reposer, on décante le liquide clair et l'on épuise le résidu par une petite quantité d'eau que l'on ajoute au premier liquide. Celui-ci, après repos, est décanté dans une chaudière en fonte, où on l'évapore rapidement, pour qu'il absorbe le moins possible l'anhydre carbonique de l'air. Lorsque toute l'eau a été chassée, la potasse subit la fusion ignée ; on la coule sur une plaque de cuivre, où elle se solidifie ; on la concasse et on l'introduit dans des flacons bien secs, bouchés à l'émeri.

La potasse ainsi obtenue contient du carbonate de potassium, de la chaux, du chlorure et du sulfate de potassium provenant du carbonate employé, de l'alumine, de la silice, de l'acide phosphorique, elle porte le nom de *potasse à la chaux*.

Pour la purifier, on la dissout dans de l'alcool rectifié, placé dans un ballon fermé, on laisse déposer les sels insolubles, on décante le liquide clair dans une capsule en argent et l'on chauffe, tant qu'il se dégage de la vapeur, en ajoutant un peu d'eau de temps en temps, pour éviter que la masse noircisse. Lorsque la potasse est en fusion ignée, on refroidit brusquement la capsule en la plongeant dans l'eau. Le gâteau de potasse solidifiée se détache facilement ; on le concasse et on conserve les fragments dans un flacon hermétiquement bouché.

L'hydrate de potasse ainsi obtenu ne contient plus que des traces d'alumine et un peu de carbonate de potassium.

Pour obtenir la potasse complètement exempte d'alumine, on dissout dans l'eau chaude des cristaux d'hydrate de baryte pure (100 grammes par exemple) et l'on ajoute une solution de sulfate de potassium pur (55 grammes environ) jusqu'à ce qu'une petite portion du liquide éclairci et rendu acide par H Cl ne précipite plus par le sulfate de potassium. Le liquide clair est décanté et évaporé comme ci-dessus dans une capsule en argent. La potasse hydratée ne contient plus qu'une petite quantité de sulfate qui reste insoluble, si l'on emploie une faible proportion d'eau pour la dissolution.

On peut également obtenir de la potasse pure en chauffant au rouge, pendant une demi-heure, dans un creuset de cuivre 1 partie d'azotate de potassium avec 3 parties de tournure de cuivre. Le mélange de potasse anhydre et d'oxyde de cuivre est épuisé par l'eau dans un flacon fermé. Ce mélange concassé, très avide d'eau, peut être employé avec succès pour dessécher les gaz neutres (H, O, Az, etc.).

On emploie quelquefois, pour retenir l'anhydride carbonique, de la *ponce potassique*, obtenue en dissolvant 1 partie de potasse caustique dans 3 ou 4 parties d'eau, chauffant la solution vers 100° et introduisant des morceaux de pierre ponce, jusqu'à ce que le tout forme une masse presque sèche, que l'on agite, encore chaude, dans un vase en verre, jusqu'à ce que les morceaux ne s'attachent plus les uns aux autres.

Soude. — La soude peut être préparée pure en partant du carbonate de sodium obtenu par le procédé à l'ammoniaque et exempt de substances étrangères. On opère, comme il a été dit plus haut pour la potasse, en employant, avec 3 parties de carbonate cristallisé, 15 parties d'eau, portant à l'ébullition, ajoutant 1 partie de chaux vive avec 3 parties d'eau chaude et maintenant à l'ébullition en vase clos. On peut ensuite filtrer sur du marbre blanc en morceaux, recouvert de poudre de marbre lavée à l'eau. On achève, comme pour la potasse,

la préparation du réactif solide, ou bien on se borne à concentrer la lessive jusqu'à la densité de 1,13 à 1,15.

La lessive est conservée en flacons, qu'il convient de fermer par des capuchons de verre, parce que le liquide qui mouille le goulot, en se carbonatant à l'air, se transforme en une masse solide, qui rendrait difficile l'enlèvement d'un bouchon à l'émeri ordinaire, à moins qu'il ne fût enduit de paraffine

On peut craindre que le réactif contienne un peu de chlorure ou de sulfate. Il est toujours plus ou moins carbonaté. Pour certains usages, il est nécessaire de s'assurer de l'absence des premières impuretés. La proportion plus ou moins grande d'acide carbonique s'estime d'après l'effervescence produite par l'addition d'acide chlorhydrique en excès.

Peroxyde de sodium Na^2O^2.

Les propriétés oxydantes du peroxyde de sodium jointes à sa réaction basique en font l'un des plus puissants agents de désagrégation connus. On l'obtient industriellement en oxydant, par un courant d'oxygène, le sodium chauffé vers 500° dans un tube de fer.

Son emploi, de date très récente, s'est rapidement généralisé, et il est appliqué dès maintenant à un très grand nombre de réactions fort utiles à l'analyse qualitative ou quantitative.

Nous citerons : pour la voie humide, l'oxydation des sulfures d'étain, d'antimoine et d'arsenic, la transformation des oxydes de chrome en chromate et les séparations de métaux qui s'en suivent ; pour la voie sèche : l'attaque des minerais pyriteux ou arsenicaux, la désagrégation des minerais et produits métallurgiques contenant du fer, du manganèse, du chrome, du titane, du tungstène, etc., le dosage du soufre dans les houilles et en général dans toutes les substances organiques. Le peroxyde de sodium remplace très avantageusement le mélange de carbonates, d'azotates et de chlorates alcalins, lorsque l'on cherche à produire un sel alcalin soluble dans

l'eau (minerais et alliages de molybdène, de vanadium, de chrome, d'aluminium, d'étain, etc.).

Malheureusement, il est impossible d'éviter, en l'employant, l'attaque des creusets, quels qu'ils soient.

Il est, d'autre part, fort difficile de le trouver chimiquement pur dans le commerce; il contient presque toujours des traces de peroxyde de fer, alumine, silice, acide sulfurique, acide phosphorique, dont il est indispensable de tenir compte dans la recherche de ces différents corps.

Ammoniaque AzH^4OH.

Le gaz ammoniac AzH^3 dissous dans l'eau peut être considéré comme de l'oxyde d'ammonium hydraté, le groupement AzH^4 jouant le rôle d'un métal; la formule devient alors AzH^4OH analogue à celle de l'oxyde de potassium KOH ou de l'oxyde de sodium NaOH. Le rôle joué par cette solution s'explique alors très simplement et de la même façon que celui de la potasse ou de la soude.

On emploie l'ammoniaque à la saturation des acides, à la précipitation, à la caractérisation et à la séparation d'un grand nombre d'oxydes, selon un mécanisme absolument comparable à celui mis en jeu par les hydrates alcalins fixes. L'ammoniaque présente sur les alcalis fixes l'avantage de pouvoir être éliminée facilement par évaporation et calcination; mais on ne devra pas perdre de vue que certains oxydes, précipités par l'ammoniaque de leur solution neutre, ne le sont pas de même d'une solution primitivement acide, parce qu'il peut se former des sels doubles, ammoniacaux, qui ne sont pas précipités par l'ammoniaque en excès.

Pour préparer la dissolution ammoniacale, on mélange intimement, dans un mortier, poids égaux de sel ammoniac et de chaux vive et l'on introduit le mélange dans un ballon de verre, que l'on achève de remplir avec des fragments de chaux vive. On relie ce ballon à plusieurs flacons laveurs, dont le premier contient une solution de potasse, le second une

faible quantité d'eau, les suivants étant remplis aux trois quarts d'eau distillée. Les tubes amenant le gaz doivent plonger au fond des flacons, parce que la solution ammoniacale étant plus légère que l'eau remonte à la surface, à mesure qu'elle se sature. On chauffe lentement et progressivement le ballon contenant le mélange de chaux et de sel ammoniac, de façon à modérer autant que possible le dégagement gazeux. Lorsqu'il n'arrive plus de bulles gazeuses, on débouche le ballon pour éviter l'absorption de l'eau. La dissolution ammoniacale est ordinairement étendue d'eau distillée jusqu'à présenter une densité de 0,96 correspondant à 10 p. 100 d'ammoniaque; on la conserve dans des flacons à l'émeri.

Dans l'industrie, on obtient la dissolution ammoniacale en soumettant à la distillation avec de la chaux les eaux vannes provenant de la fermentation des urines et surtout les eaux provenant de l'épuration du gaz de l'éclairage ou de la calcination de la houille dans les fours à coke. La dissolution ammoniacale ainsi obtenue, que l'on se procure facilement dans le commerce sous le nom d'ammoniaque ordinaire, contient, en dehors des sels contenus dans l'eau employée à la préparation, des composés organiques et de l'arsenic; elle ne peut donc pas être employée directement, mais elle servira à préparer une dissolution pure.

On la soumet dans ce but à la distillation, après l'avoir additionnée d'une petite quantité de chaux. On fait passer le gaz dégagé dans une solution de potasse et dans une faible quantité d'eau, comme il est indiqué ci-dessus, avant de le recueillir dans les flacons à eau distillée, où se produit la solution ammoniacale pure.

La dissolution ammoniacale doit être incolore et se volatiliser sans résidu; chauffée avec un égal volume d'eau de chaux, elle ne doit pas se troubler; si elle est pure, elle ne se colorera pas en absorbant le gaz sulfhydrique; saturée d'acide azotique, elle ne fournira aucun précipité par addition d'azotate d'argent ou de baryum; la neutralisation par l'acide chlorhydrique devra donner un liquide incolore et inodore. Cette dernière qualité

prouvera l'absence de matières organiques empyreumatiques. On vérifiera enfin l'absence de sulfocyanure en ajoutant au liquide, rendu acide par l'acide chlorhydrique, un peu de perchlorure de fer, qui ne devra pas produire de coloration rose.

Chaux, CaO et $Ca(OH)^2$.

La chaux est employée sous forme d'hydrate en suspension dans l'eau pour séparer la magnésie des alcalis ; la dissolution limpide sert à caractériser l'acide carbonique, à distinguer l'acide tartrique de l'acide citrique; elle peut être employée seule, mélangée aux solutions alcalines ou combinée au sucre, pour la préparation de liqueurs titrées devant être absolument exemptes d'acide carbonique.

Pour préparer le *lait de chaux* exempt d'alcalis, on calcinera fortement le marbre blanc; la masse formée de chaux anhydre sera éteinte, puis épuisée à deux ou trois reprises dans une capsule en platine ou en argent par une petite quantité d'eau distillée bouillante. Le résidu sera finalement mis en suspension dans de l'eau distillée froide et conservé dans un flacon bien bouché.

Le lait de chaux filtré donne *l'eau de chaux* contenant environ $1^{gr}300$ de chaux par litre. Si l'on épuise la chaux par de l'eau sucrée, on obtient un liquide beaucoup plus concentré, contenant un saccharate ou sucrate de chaux $C^{12}H^{22}O^{11}$, 3CaO, conservant tous les caractères d'alcalinité de la chaux, et pouvant être avantageusement employé dans les dosages acidimétriques.

La *chaux anhydre* pure, provenant de la calcination du carbonate, est employée quelquefois pour la désagrégation des silicates et pour le dosage du chlore, du brome ou de l'iode dans les matières organiques.

La *chaux hydratée* sert à déplacer l'ammoniaque.

On désigne sous le nom de *chaux sodée* un mélange de chaux et de soude, utilisé pour l'absorption du gaz carbonique et pour le dosage de l'azote. On prépare ce réactif spécial en

éteignant deux parties de chaux caustique par une lessive de soude contenant 1 partie d'alcali, on évapore à siccité et l'on calcine au rouge faible dans un récipient en fer. La masse encore chaude est grossièrement pulvérisée et passée à travers un tamis, dont les trous ont 3 millimètres de diamètre. La poudre grossière ainsi obtenue est tamisée une seconde fois, de façon à retenir les grains d'un diamètre supérieur à 2 millimètres, tandis que la portion plus fine est conservée à part. La chaux sodée en gros grains sera utilisée pour absorber l'anhydride carbonique; la chaux plus fine servira à l'analyse des substances azotées; on devra s'assurer que, chauffée au rouge dans un tube de verre avec du sucre pur, elle ne donne naissance à aucun dégagement de gaz ammoniac, que l'on recueillerait dans l'acide chlorhydrique pour le caractériser.

Baryte BaO et $Ba(OH)^2$.

La baryte solide est employée pour la désagrégation des silicates en vue de la détermination des alcalis; en dissolution, elle sert à précipiter la magnésie, en l'absence de sels ammoniacaux; ou les acides, avec lesquels elle forme des sels insolubles (acides carbonique, sulfurique, phosphorique, etc.).

On obtient le protoxyde de baryum anhydre par la calcination de l'azotate de baryum dans une cornue de porcelaine :

$$Ba(AzO^3)^2 = BaO + 2AzO^2 + O.$$

On brise la cornue et on conserve la masse spongieuse concassée dans des flacons fermés hermétiquement.

En chauffant au blanc dans un bon creuset réfractaire un mélange intime de 20 parties de carbonate de baryum et 3 parties de charbon de bois, on obtient un mélange d'oxyde anhydre, de charbon et de carbonate non décomposé. La masse pulvérulente est jetée dans l'eau bouillante; on filtre pour séparer les parties insolubles et on laisse refroidir. L'*hydrate de baryum* cristallisé $Ba(OH)^2 + 8H^2O$, bien moins soluble à froid qu'à chaud, se dépose alors; on fait égoutter les cristaux dans un entonnoir couvert, on les sèche rapidement entre

des feuilles de papier à filtre et on les conserve en flacons hermétiquement fermés.

L'*eau de baryte* est obtenue en dissolvant à froid 1 partie d'hydrate de baryum cristallisé dans 20 parties d'eau. Il est préférable de la préparer au fur et à mesure des besoins; car elle attaque rapidement les flacons où on la conserve, en produisant un silicate hydraté.

L'eau de baryte, après précipitation par un courant de gaz carbonique et ébullition, ne devra laisser aucun résidu fixe par évaporation de la partie clarifiée dans une capsule de platine.

Oxyde de zinc ZnO.

L'oxyde de zinc a été proposé par Volhard pour séparer le peroxyde de fer et l'oxyde de manganèse en vue du dosage volumétrique de ce dernier.

On emploie le blanc de zinc du commerce, après l'avoir chauffé longtemps et fortement au rouge, dans un creuset de terre non vernissée, en remuant souvent. La masse est délayée dans l'eau, on laisse déposer et l'on décante; l'oxyde peut être conservé sec ou au contact d'une petite quantité d'eau; on s'assurera qu'il ne contient plus trace de zinc métallique en le dissolvant dans l'acide sulfurique étendu et coloré par une goutte de permanganate de potassium; la couleur ne doit pas disparaître même en chauffant.

Oxyde de cuivre CuO.

L'oxyde de cuivre s'emploie en poudre, en fragments ou en fils pour l'oxydation du carbone et de l'hydrogène des matières organiques.

L'oxyde en fragments est obtenu en grillant au moufle de la tournure de cuivre coupée en morceaux. L'oxydation n'est jamais complète; elle ne pénètre que rarement au centre du fragment.

Des morceaux de fil de cuivre, introduits dans un tube de verre traversé par un courant d'oxygène et chauffé au rouge,

se transforment presque complètement après un certain temps. Ils sont d'un emploi très commode pour la combustion des matières organiques dans un courant d'oxygène, comme on le verra par la suite.

Enfin, l'oxyde de cuivre pur en poudre fine se prépare en calcinant au rouge l'azotate de cuivre placé dans un creuset de terre. Pour cela, on attaque au moyen de l'acide azotique pur l'oxyde en fragments obtenu par grillage et contenant encore du cuivre métallique, on évapore à sec sur le bain de sable, puis on calcine la masse verte placée dans un creuset, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides. L'oxyde est broyé, encore chaud, dans un mortier de porcelaine; on le tamise et on le conserve en flacons bien bouchés. Il présentera l'aspect d'une poudre noire, très lourde, ne devant rien abandonner lorsqu'on l'épuise par l'eau; chauffé au rouge dans un tube traversé par un courant d'oxygène, il ne donnera ni vapeurs acides ($AzO^2, SO^4H^2, SO^2, HCl, SeO^2$) ni gaz carbonique.

Oxyde de mercure HgO.

L'oxyde de mercure est un oxydant énergique. Il est employé pour décomposer le chlorure de magnésium, et séparer la magnésie des alcalis, pour transformer par voie sèche un certain nombre de chlorures et de sulfures en oxydes, pour faciliter l'attaque des matières organiques par l'acide sulfurique (méthode Kjeldahl).

On l'obtient en versant une solution de bichlorure de mercure dans une lessive de soude chaude et étendue; il faut veiller à ce que l'alcali reste en excès. L'oxyde jaune est soigneusement lavé et séché.

Chauffé au rouge dans un creuset de platine, il doit se volatiliser entièrement.

Oxyde de plomb PbO.

L'oxyde de plomb est employé pour fixer les acides volatilisables à une température élevée, parfois pour désagréger les

silicates; dissous dans la potasse, on l'utilise pour absorber, caractériser et doser l'acide sulfhydrique.

On peut préparer l'oxyde en précipitant par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammonium un sel de plomb soluble, azotate ou acétate; le précipité est lavé, séché, puis calciné légèrement, sans atteindre le rouge.

La solution alcaline de plomb s'obtient en versant une solution froide d'azotate de plomb dans une solution de potasse à 1,27 de densité; on agite pour dissoudre l'oxyde de plomb, qui tend à se précipiter; lorsqu'un trouble permanent se manifeste, on laisse éclaircir par le repos et on décante le liquide clair, que l'on conserve pour l'usage dans un flacon à l'émeri.

Peroxyde de plomb PbO^2.

Les propriétés oxydantes du peroxyde de plomb le font employer pour la transformation des sels de protoxyde de manganèse en composés suroxydés, dont la puissance de coloration permet de caractériser et de doser de très faibles quantités de manganèse. Il absorbe le gaz sulfureux en donnant du sulfate de plomb, ce qui l'a fait proposer pour la séparation des anhydrides sulfureux et carbonique.

On l'obtient en traitant le minium Pb^3O^4 par l'acide azotique faible; il se forme de l'azotate de plomb soluble et il reste un précipité brun de bioxyde, qu'on lave soigneusement à l'eau chaude.

Le bioxyde de plomb, porté à l'ébullition avec de l'acide azotique étendu, ne devra pas lui communiquer la plus faible coloration. On devra le conserver à l'abri des poussières et en général de tout contact avec les matières organiques.

Oxyde de bismuth hydraté BiO^2H.

Les sulfures métalliques en solution alcaline décomposent à l'ébullition l'oxyde de bismuth hydraté, avec formation de

sulfure de bismuth et d'un composé métallique oxydé ; c'est ainsi que l'arsenic à l'état de sulfure est transformé en un acide correspondant.

Pour préparer l'oxyde de bismuth hydraté, on part du bismuth métal, que l'on a débarrassé d'arsenic par fusion avec du sulfure de potassium. On le dissout dans l'acide azotique étendu ; on ajoute de l'eau jusqu'à commencement de décomposition, on éclaircit par filtration et l'on fait cristalliser l'azotate par concentration. Les cristaux ayant été lavés avec de l'eau azotique, on les broie avec de l'eau, on ajoute un excès d'ammoniaque, on laisse digérer, puis on recueille sur un filtre le précipité blanc, qu'on lave et sèche soigneusement.

L'oxyde de bismuth dissous dans l'acide chlorhydrique étendu devra être entièrement précipité par l'hydrogène sulfuré, à l'état de sulfure noir, complètement insoluble dans l'ammoniaque ou le sulfure d'ammonium.

Tétroxyde de bismuth Bi^2O^4.

Les propriétés oxydantes de ce composé le font employer pour transformer à la température ordinaire les solutions azotiques de protoxyde de manganèse en solutions permanganiques, dont on peut ensuite apprécier volumétriquement la teneur.

Le tétroxyde de bismuth s'obtient en fondant dans une capsule de fer un mélange de sous-azotate de bismuth avec deux parties de chlorate de potassium et deux parties de soude caustique. La masse, reprise par l'eau, est lavée longtemps et abondamment ; le résidu est mis à digérer avec de l'acide azotique à 5 p. 100, enfin lavé d'abord à l'eau acidulée, puis à l'eau pure.

Acides.

Acide chlorhydrique HCl.

L'acide chlorhydrique est employé comme dissolvant et chlorurant dans un très grand nombre de cas : il dissout certains métaux avec dégagement d'hydrogène, des sulfures avec dégagement d'acide sulfhydrique, des oxydes, qu'il transforme en chlorures, différents sels à acides fixes ou volatils. Il agit sur beaucoup de composés suroxygénés en les ramenant à un état inférieur de chloruration et dégageant du chlore libre. Telle est son action sur des oxydes métalliques : PbO^2, MnO^2, Ni^2O^3, etc., sur des oxacides : AzO^3H, As^2O^5, Mn^2O^7, CrO^3, etc. Il sert spécialement à reconnaître l'argent, le mercure et le plomb par précipitation des azotates ou autres sels dissous.

On le fait souvent agir à chaud et on peut avoir à évaporer à sec ; il importe, dans ce cas, de prendre garde à sa volatilité et à l'entraînement que ses vapeurs peuvent produire sur des chlorures à 100° ou au delà.

On l'emploie quelquefois à l'état gazeux et sec pour produire certains chlorures, notamment des chlorures volatils, que l'on peut séparer des oxydes non attaqués ; c'est ainsi que s'opère la séparation de la silice ou de l'alumine d'avec l'oxyde de fer transformé en chlorure dans un tube chauffé.

Pour préparer l'*acide chlorhydrique gazeux*, il convient de se servir de chlorure de sodium privé d'eau et de matières organiques par fusion. Le sel concassé est introduit en petits fragments de la grosseur d'un pois dans un ballon à deux tubulures et traité par de l'acide sulfurique concentré ($d = 1,84$).

Quelques chimistes préfèrent introduire lentement de l'acide sulfurique concentré dans une solution assez concentrée d'acide chlorhydrique, dont la température est ainsi élevée jusqu'au point de distillation du gaz ; cette méthode fournit un courant régulier de gaz humide, qu'il faut dessécher sur du chlorure de calcium calciné. Le gaz est ainsi exempt de

chlorure de fer et d'acide sulfurique, mais n'est pas purifié du chlore et du chlorure d'arsenic que pourraient contenir les acides employés à la préparation.

L'*acide chlorhydrique en dissolution* s'obtient aussi en décomposant le chlorure de sodium par l'acide sulfurique dans un ballon en verre; la température doit être peu élevée et il ne se forme, en conséquence, que de l'acide chlorhydrique et du sulfate acide de sodium (et non du sulfate neutre) suivant la réaction

$$NaCl + SO^4H^2 = SO^4NaH + HCl.$$

On emploie 3 parties de sel marin avec 5 parties d'acide sulfurique.

Le chlorure fondu et concassé est introduit avec l'acide dans un ballon de verre mis en communication avec une série de flacons laveurs, dont le premier ne contient qu'une très faible quantité d'eau ou d'acide préparé antérieurement, les autres étant à moitié remplis d'eau distillée. On chauffe légèrement pour activer la décomposition, lorsqu'elle se ralentit. Les tubes amenant le gaz n'ont pas besoin de plonger profondément; la solution chlorhydrique, plus dense, gagne le fond sous forme de stries nettement visibles. Pendant l'opération, l'eau des flacons s'échauffe et augmente de volume. Lorsque le dégagement gazeux a cessé, on réunit le contenu des divers flacons et l'on étend d'eau jusqu'à la densité 1,12, correspondant à 15° Baumé environ, soit 24 p. 100 d'acide chlorhydrique gazeux. On fait usage également d'acide moins étendu marquant 22° Baumé; sa densité est alors 1,18 et correspond à 36 p. 100 d'acide gazeux.

On peut trouver dans le commerce de l'acide chlorhydrique bien pur. Si l'on n'a que de l'acide ordinaire, il est indispensable de le purifier.

L'acide chlorhydrique ordinaire provenant des fabriques contient, en effet, beaucoup d'impuretés, qui résultent des conditions de fabrication et des matières employées : acide sulfurique, chlorure de fer, arsenic, rarement un peu de chlore libre, plus souvent au contraire de l'acide sulfureux et

des matières organiques, souvent aussi un peu de sels de calcium et de magnésium, qui se trouvaient dans les eaux de condensation.

On peut éliminer l'arsenic et d'autres impuretés par précipitation au moyen de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure de baryum, pourvu que la densité du liquide ne dépasse pas 1,13, en laissant vingt-quatre heures à 30° ou 40°, puis décantant et distillant, mais laissant perdre les premières et les dernières parties, qui contiennent les unes de l'hydrogène sulfuré, les autres du chlorure de fer.

On peut aussi peroxyder par le bioxyde de manganèse ou le permanganate de potassium, chauffer pour détruire les matières organiques et transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique, puis étendre jusqu'à la densité de 1,13 environ et précipiter l'arsenic et le thallium, s'il y en a, par digestion de deux jours avec des lames de cuivre bien décapées, suspendues dans le liquide. On décante et on chauffe avec de la tournure de cuivre dans une cornue, pour distiller l'acide qu'on recueille dans l'eau pure.

Engel a proposé de réduire les acides de l'arsenic par l'acide hypophosphoreux. On emploie 4 ou 5 grammes d'hypophosphite de sodium par litre d'acide à purifier; il jaunit après quelque temps, puis il brunit et laisse déposer un précipité qui contient tout l'arsenic. On décante et on distille en rejetant les premières parties qui peuvent contenir de l'acide sulfureux et également les dernières parties qui sont assez riches en hypophosphite pour servir à une autre opération.

Frésénius avait déjà indiqué, pour purifier l'acide chlorhydrique du commerce, la réduction par le protochlorure d'étain en solution concentrée dans l'acide chlorhydrique brut et en quantité suffisante, pour qu'après un jour de repos une petite quantité, additionnée de bichlorure de mercure, donne encore un précipité de protochlorure blanc, insoluble, qui indique l'existence de sel stanneux en excès. On laisse déposer le précipité brun qui se forme et qui contient tout l'arsenic avec un peu d'étain; on ajoute un peu de chlorure de sodium et

on distille, en recevant l'acide dans de l'eau. Le chlorure stanneux, le sulfate de sodium, etc., restent dans le liquide non distillé et l'acide recueilli est pur.

Nous donnerons dans le chapitre XII les détails nécessaires sur la préparation des solutions chlorhydriques titrées.

L'acide chlorhydrique pur est incolore et s'évapore sans résidu; il ne bleuit pas l'empois d'amidon mêlé à l'iodure de potassium, il ne décolore ni l'indigo (Cl), ni l'iodure d'amidon SO^2). Concentré au bain-marie à un très faible volume, puis étendu d'eau, il ne donne aucun trouble par le chlorure de baryum. Il ne subit aucune altération par l'acide sulfhydrique (As, Se) ou le sulfure d'ammonium après neutralisation (Fe, Tl).

Acide perchlorique ClO^4H.

L'acide perchlorique donne naissance, dans les sels de potassium, à un précipité de perchlorate peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; cette propriété a été mise à profit pour réaliser la séparation et le dosage de la potasse en présence de la soude.

On emploie, pour sa préparation, la méthode de Roscoë ou celle de Schlœsing.

On prépare d'abord du perchlorate de potassium en partant du chlorate, dont 700 ou 800 grammes sont chauffés avec ménagement jusqu'à perte de 7 1/2 p. 100 du poids primitif; le mélange de chlorure et de perchlorate qui s'est ainsi produit, est repris par l'eau bouillante, puis refroidi rapidement, de manière à faire déposer le perchlorate en petits cristaux, qu'on lave méthodiquement jusqu'à disparition du chlorure (facile à reconnaître par l'azotate d'argent).

Le perchlorate pur et sec est chauffé à 110° dans une cornue avec son poids d'acide sulfurique concentré; les vapeurs blanches sont condensées en un liquide incolore ou jaunâtre ClO^4H ou, plus tard, en une masse cristalline d'hydrate $ClO^4H + H^2O$; par une seconde distillation, cet hydrate se dédouble et donne de l'acide à peu près pur ClO^4H, tandis

que l'acide sulfurique reste avec un hydrate liquide $ClO^4H + 2H^2O$ qui n'est volatilisé qu'à 203° (Roscoë).

Le perchlorate pur est mêlé à un poids équivalent d'acide hydrofluosilicique $SiFl^6H^2$ et chauffé au bain-marie à 40° pendant deux jours; la réaction est terminée lorsque l'ammoniaque ne forme plus aucun trouble dans la liqueur surnageante. On décante, filtre et concentre la solution d'acide perchlorique, qui laisse déposer à froid un peu de perchlorate de potassium. On sature par l'ammoniaque, pour précipiter la silice, l'oxyde de fer, etc. et former du perchlorate d'ammonium, qu'on purifie par cristallisation. Pour obtenir l'acide perchlorique, on détruit l'ammoniaque en chauffant doucement avec un excès d'acide chlorhydrique et d'acide azotique, employés ensemble; on concentre jusqu'à consistance sirupeuse et, par le repos, on sépare les dernières traces de perchlorate de potassium (Th. Schloesing).

L'alcool ne doit donner aucun dépôt si l'acide perchlorique est pur; s'il y avait un dépôt, on serait obligé d'en tenir compte dans les opérations où l'on emploie le réactif pour la séparation de la potasse et de la soude.

Acide fluorhydrique HFl.

L'acide fluorhydrique est employé, tantôt à l'état de gaz, tantôt en dissolution dans l'eau, pour la décomposition des silicates et des borates.

Pour l'obtenir, on décompose par l'acide sulfurique le spath fluor ou la cryolithe

$$CaFl^2 + SO^4H^2 = SO^4Ca + 2HFl.$$

On emploie de 2 à 3 parties d'acide pour 1 partie de spath ou de cryolithe pulvérisés. Le mélange, placé dans une capsule de platine, est d'abord abandonné quelques jours dans un lieu sec, pour donner au fluorure de silicium le temps de se dégager; puis on l'introduit dans une cornue de plomb à dôme mobile, qu'on lute avec du plâtre, et on fait communiquer le col de la cornue avec une boîte en plomb, dans

laquelle est placée une capsule en platine contenant de l'eau pure. On chauffe avec précaution au bain de sable. Le gaz fluorhydrique, qui se dégage, est absorbé par l'eau et forme une solution, qui est conservée dans des flacons en argent ou en gutta percha; ou bien on le fait agir directement sur la matière à attaquer, après l'avoir imprégnée d'eau.

L'acide fluorhydrique que l'on se procure dans le commerce est très souvent impur; on devra toujours l'examiner pour les usages analytiques. Chauffé au bain-marie, il doit se volatiliser sans résidu; neutralisé par la potasse ou sursaturé par l'ammiaque, il ne doit donner aucun dépôt.

Si l'on veut obtenir l'acide fluorhydrique absolument pur en partant de l'acide trouvé dans le commerce, on partage en deux parties égales un certain volume de cet acide; l'une d'elles est exactement saturée par du carbonate de potassium, puis ajoutée à l'autre partie; on sépare le résidu de fluosilicate insoluble, on fait cristalliser et l'on sèche le fluorhydrate de fluorure dissous. Ce dernier sel, décomposé par la chaleur dans une cornue de platine, fournit l'acide fluorhydrique anhydre et pur.

Acide hydrofluosilicique $H^2Fl^2, SiFl^4 = SiFl^6H^2$.

La propriété que possède l'acide hydrofluosilicique de se combiner aux bases en fournissant des sels tantôt solubles, tantôt insolubles, le fait employer pour séparer quelques-unes d'entre elles, notamment la potasse de la soude et la baryte de la strontiane.

On l'obtient en faisant arriver du fluorure de silicium par un large tube dans du mercure placé au fond d'une éprouvette remplie d'eau.

Le fluorure de silicium est préparé en faisant réagir, dans un ballon de verre, sous l'influence d'une douce chaleur, 6 parties d'acide sulfurique concentré sur 1 partie de spath fluor et 1 partie de sable en poudre fine :

$$SiO^2 + 2CaFl^2 + 2SO^4H^2 = 2(SO^4Ca) + 2H^2O + SiFl^4.$$

Chaque bulle de gaz, après avoir traversé le mercure, produit dans l'eau un précipité d'acide silicique hydraté, en même temps qu'il se forme de l'acide fluosilicique :

$$3SiFl^4 + 2H^2O = 2(H^2Fl^2, SiFl^4) + SiO^2.$$

On filtre sur une toile et on conserve en flacons de gutta-percha. On ne peut concentrer l'acide, qui se décomposerait en fluorure de silicium et acide fluorhydrique.

La dissolution d'acide hydrofluosilicique pur ne laissera aucun résidu par évaporation; elle ne précipitera pas les sels de strontiane, ce qui indiquerait la présence d'acide sulfurique entraîné.

Acide sulfhydrique H^2S.

L'acide sulfhydrique est employé, soit à l'état gazeux, soit en dissolution, pour précipiter un très grand nombre de sulfures, que leurs propriétés physiques ou chimiques, ainsi que les circonstances de leur formation, permettront de caractériser ou de déterminer quantitativement. L'hydrogène sulfuré est encore employé comme agent réducteur s'emparant de l'oxygène, pour former de l'eau et fournir du soufre, qui se dépose sous forme de poudre blanche et fine.

C'est en faisant réagir de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique étendu sur le protosulfure de fer, que l'on prépare ordinairement le gaz sulfhydrique employé pour les analyses :

$$FeS + 2HCl = FeCl^2 + H^2S.$$

On emploie l'un des appareils continus décrits page 352, servant à produire l'hydrogène, les rognures de zinc y étant remplacées par des fragments de sulfure de fer. Le flacon à tube intérieur ou l'appareil de Kipp conviennent bien pour les courants ordinaires; l'appareil à deux flacons de Deville (fig. 66) pour les courants très abondants. On peut empêcher l'appareil au repos de dégager de l'hydrogène sulfuré dans le laboratoire, en fermant le col du flacon à acide par un bouchon muni d'un tube recourbé contenant une solution de soude.

Le gaz ainsi préparé contient un peu d'hydrogène dû à l'action de l'acide étendu sur une petite quantité de fer libre subsistant dans le sulfure de fer. (Celui-ci est obtenu en projetant dans un creuset chauffé au rouge un mélange à parties égales de soufre en fleur et de fer en limaille). Mais la présence d'un peu d'hydrogène ne nuit généralement pas aux réactions de l'acide sulfhydrique, notamment dans son emploi pour la précipitation des métaux ou la réduction des sels.

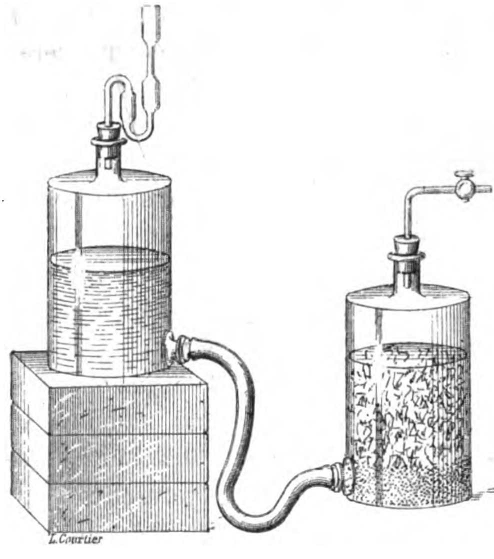


Fig. 66.

On fait passer le gaz dans un flacon laveur contenant une solution de sulfure de sodium pour retenir l'acide chlorhydrique entraîné. Finalement on le dessèche en lui faisant traverser une éprouvette à pied, remplie de fragments de chlorure de calcium, auquel on a mêlé un peu de sulfure de baryum. C'est le gaz ainsi desséché que l'on emploie par voie sèche dans un tube avec nacelle ou dans un creuset de H. Rose.

L'hydrogène sulfuré préparé avec le sulfure de fer et l'acide chlorhydrique pur du commerce contient souvent de faibles quantités d'arséniure d'hydrogène, contre lesquelles il est bon de se mettre en garde dans le cas de recherches délicates. On fera alors passer le gaz, après dessiccation, dans un tube en U contenant de l'iode. Ce métalloïde transforme l'hydrogène arsénié en iodure d'arsenic, qui reste fixé à la partie antérieure du tube, et acide iodhydrique entraîné :

$$AsH^3 + 3I^2 = AsI^3 + 3HI.$$

On retient ce dernier par l'eau d'un flacon laveur (Jacobson et Brunn) (1).

On peut aussi purifier le gaz en retenant l'arsenic sur du polysulfure de potassium chauffé vers 350 à 360° (O. von der Pfordten).

On se sert quelquefois de sulfure de calcium et d'acide chlorhydrique pur, dans le but d'avoir de l'hydrogène sulfuré absolument exempt d'arsenic.

La dissolution d'hydrogène sulfuré se prépare en absorbant le gaz par de l'eau bouillie, froide; le courant gazeux sera continué longtemps à raison d'une ou deux bulles par seconde. On reconnaît que l'eau est complètement saturée en bouchant le flacon avec le pouce et en agitant; on doit ressentir une pression du dedans au dehors; si le doigt se trouvait attiré, la saturation ne serait pas atteinte et l'on devrait continuer l'action du courant. La solution sulfhydrique devra être conservée à l'abri de l'air dans des flacons parfaitement bouchés. Elle doit être limpide, posséder une forte odeur, ne laisser aucun résidu par évaporation, ne pas noircir par l'ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré est plus souvent employé à l'état de courant gazeux qu'à l'état de dissolution. Il faut éviter de conduire le gaz dans une liqueur régale ou fortement azotique, à cause de l'abondant dépôt de soufre auquel donnerait lieu la décomposition réciproque de l'acide azotique et de l'hydrogène sulfuré. Dans une liqueur froide et très faiblement azotique, on peut précipiter le cuivre et le plomb d'une façon complète, mais difficilement les autres métaux. Une liqueur chlorhydrique convient pour le cuivre; elle se prête aussi à la précipitation de l'antimoine et de l'étain, si l'on étend d'eau progressivement; mais le précipité n'est que partiel pour le zinc, le nickel, le cobalt, même en solution faiblement acide. En solution acétique, tous les métaux précédents sont précipités entièrement; mais, pour le cobalt et le nickel, la solution

(1) *Ann. de Chimie analyt.* (1896), p. 120 et 209; Skraup et Schlagdenhauffen.

doit être très étendue et très peu acide. Le fer précipite alors partiellement; le manganèse n'est pas du tout précipité même en liqueurs très peu acides et très étendues.

Anhydride sulfureux SO^2.

L'anhydride sulfureux, gazeux ou dissous, est souvent employé comme réducteur par la voie humide; il présente l'avantage d'être facilement éliminé par ébullition; son action, plus énergique parfois que celle de l'hydrogène sulfuré, n'entraîne pas, comme celle-ci, production de soufre insoluble. Il est employé, en dissolution étendue, comme moyen volumétrique de détermination de l'iode.

Pour obtenir le gaz sulfureux, on réduit l'acide sulfurique par du mercure, du cuivre ou du charbon sous l'influence d'une chaleur modérée. Le métal ou le charbon est introduit avec l'acide dans un ballon de verre, muni d'un tube à dégagement, qui aboutit à un flacon laveur contenant une petite quantité d'eau, destinée à retenir l'acide sulfurique entraîné. Lorsque l'on emploie le mercure pour réduire l'acide sulfurique, l'opération marche avec beaucoup de régularité :

$$Hg + 2SO^4H^2 = SO^4Hg + SO^2 + 2H^2O.$$

Avec le cuivre, la réaction commence brusquement et, si l'on ne supprimait pas le feu aussitôt qu'elle se produit, on aurait un boursouflement capable de faire passer l'acide sulfurique par le tube abducteur; lorsque cette première action a cessé, on peut rcommencer à chauffer; la production de gaz se fait régulièrement. Par l'emploi du charbon on obtient un mélange de gaz sulfureux et de gaz carbonique, ce qui ne présente d'ailleurs aucun inconvénient, en général :

$$C + 2SO^4H^2 = CO^2 + 2SO^2 + 2H^2O.$$

La dissolution du gaz sulfureux, qui est, à cet effet, reçu dans l'eau privée d'air par ébullition et refroidie, est souvent employée à la place du gaz. Elle en contient environ 50 volumes à la température de 15°. On doit la conserver dans des

flacons pleins et bien bouchés, pour éviter le contact de l'oxygène de l'air. Elle devra se volatiliser sans résidu, posséder une odeur forte et pénétrante, ne donner qu'un faible précipité par addition de chlorure de baryum après ébullition.

L'anhydride sulfureux liquéfié, dont la tension de vapeur ne dépasse guère 3 atmosphères à la température de 20°, se trouve couramment dans le commerce, enfermé dans des tubes métalliques, voire même dans de simples siphons à eau de Seltz. L'emploi de ces récipients est extrêmement commode, surtout celui des bouteilles métalliques munies d'un robinet pointeau, permettant de régler facilement le débit gazeux.

Acide sulfurique SO^4H^2.

L'acide sulfurique est employé en analyse pour déplacer les autres acides, à raison de son énergie plus grande et, dans certains cas, de sa plus grande fixité; il sert à décomposer les fluorures, les chlorures, les azotates, les acétates, etc., à précipiter de leurs sels solubles le plomb, le baryum, le strontium, dont les sulfates sont insolubles. On l'emploie pour la préparation de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré, de préférence à l'acide chlorhydrique, parce qu'il n'expose pas à l'entraînement de vapeurs acides. On utilise quelquefois sa grande affinité pour l'eau et son pouvoir légèrement oxydant pour la destruction des matières organiques. Enfin il sert à établir des liqueurs titrées pour les essais alcalimétriques.

L'acide ordinaire des chambres de plomb contient souvent, à raison de son mode de préparation et des impuretés des matières premières : de l'acide azoteux, de l'acide arsénique ou arsénieux, de l'acide sulfureux, de l'acide sélénieux, parfois de l'acide fluorhydrique, des sulfates de plomb, de fer et de calcium.

Soumis à la concentration dans des bassins en plomb et des alambics de platine ou de verre, il retient encore du sulfate de plomb, de l'acide arsénique ou arsénieux, souvent un peu

d'acide azoteux, d'acide fluorhydrique ou hydrofluosilicique, et parfois des traces d'acide sélénieux.

La purification de cet acide peut être obtenue par sulfuration ou par oxydation et ensuite distillation.

1° Un courant d'anhydride sulfureux fait déposer le sélénium en flocons rouges et ramène l'acide arsénique à l'état d'acide arsénieux, tandis que l'acide azoteux passe à l'état de bioxyde d'azote, qu'on chasse, ainsi que l'acide sulfureux, en chauffant l'acide; on étend alors à 45° B., on chauffe à 75° et on fait arriver de l'hydrogène sulfuré ou bien on ajoute du sulfure de baryum, qui se dégage, afin de précipiter les sulfures d'arsenic et de plomb. On laisse en repos plusieurs jours, on décante et on concentre le liquide. Enfin, en distillant dans une cornue de verre, disposée sur une grille annulaire, et ne recevant le liquide dans le récipient que lorsque se forment des gouttes huileuses dans le col de la cornue, on élimine l'eau et les autres matières volatiles et on recueille un acide concentré et exempt de toute substance fixe.

2° On se débarrasse des composés nitreux en chauffant dans une capsule de porcelaine l'acide sulfurique du commerce avec un peu de sulfate d'ammonium (3 gr. pour 1.000 d'acide); il y a dégagement d'azote et de protoxyde d'azote. Lorsque les vapeurs sulfuriques deviennent abondantes, on laisse refroidir, on ajoute du bioxyde de manganèse (4 à 5 gr.) et on chauffe de nouveau, afin de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique, puis on distille en chauffant la cornue près de la surface au moyen d'une grille annulaire; on change le récipient lorsque les premières vapeurs (20 gr. environ) ont été condensées et on s'arrête, lorsqu'il ne reste plus qu'un cinquième de liquide où se sont concentrés les produits les plus fixes (acide arsénique, sels de plomb, de fer, de calcium); l'acide sulfurique recueilli est absolument pur.

On trouve aujourd'hui dans le commerce de l'acide suffisamment pur pour que l'on puisse, en général, se dispenser de cette distillation, qui est pénible et même dangeureuse, si l'on n'y apporte pas les plus grands soins.

L'acide sulfurique absolument pur doit être incolore; étendu d'eau, il ne précipitera pas par l'hydrogène sulfuré, ne produira aucun anneau dans l'appareil de Marsh, ne fournira aucun dépôt lorsqu'on le saturera de gaz sulfureux, restera complètement limpide après addition de 4 ou 5 volumes d'alcool, ne communiquera pas la moindre coloration à un cristal de sulfate ferreux, se volatilisera complètement par l'action de la chaleur. Enfin, étendu de 20 parties d'eau et additionné d'empois d'amidon, il ne bleuira pas une dissolution d'iodure de potassium.

On fait usage dans quelques cas particuliers d'acide sulfurique fumant ou acide de Nordhausen. C'est un liquide de consistance oléagineuse répandant à l'air d'abondantes fumées dues à la vaporisation de l'anhydride SO^3. Il est formé d'un mélange d'acide monohydrate et d'acide pyrosulfurique $S^2O^7H^2$, obtenu industriellement par la distillation du sulfate de fer.

Acide azotique AzO^3H.

L'acide azotique est employé, tantôt comme dissolvant, tantôt comme oxydant. Très étendu et froid, il agit surtout comme dissolvant acide; en attaquant un métal ou un métalloïde (phosphore, arsenic, antimoine, étain, zinc, etc.), il décompose l'eau et se réduit au contact de l'hydrogène naissant en formant de l'azotate d'ammonium. Il est cependant un peu oxydant, même lorsqu'il est dilué et, agissant sur les sulfures, tantôt il dégage divers composés oxygénés de l'azote et de l'acide sulfhydrique, tantôt il met du soufre en liberté.

Concentré et chaud, c'est un oxydant énergique, mais non pas autant que le chlore seul ou en présence de potasse en excès; il peroxyde les métaux qui peuvent former des sels au maximum d'oxydation, mais il transforme difficilement les sulfures en sulfates, sans qu'une partie du soufre s'isole; il faut, pour y réussir, employer l'acide azotique fumant. Il agit d'autant plus énergiquement sur les métalloïdes, qu'il est plus concentré; le contraire se produit avec certains métaux,

dont les azotates sont peu solubles dans l'acide ; c'est ainsi que le fer reste passif dans l'acide azotique concentré et s'attaque très énergiquement lorsqu'on y a ajouté de l'eau.

On fait usage, dans les laboratoires :

1° d'acide azotique concentré fumant AzO^3H (d. = 1,53);

2° d'acide quadrihydraté contenant 70 p. 100 d'acide concentré (d. = 1,42);

3° d'acide azotique étendu (d. = 1,20), contenant environ 33 p. 100 d'acide concentré.

On trouve dans le commerce de l'acide ordinaire et de l'acide pur.

L'acide azotique ordinaire contient le plus habituellement, à raison de sa fabrication, de l'acide sulfurique; souvent du chlore, de l'acide chlorhydrique; quelquefois de l'acide iodique, du peroxyde d'azote, de l'oxyde de fer; enfin presque toujours des matières organiques.

Cet acide peut être purifié, par distillation lente, vers 85°, au bain-marie ou au bain de sable, après addition d'un peu d'azotate de potassium. Lorsque les vapeurs cessent d'être colorées par les composés nitreux et que le liquide concentré ne se trouble plus par l'azotate d'argent, on place le récipient pour recueillir le produit distillé; on l'enlève, dès que les vapeurs redeviennent colorées, et l'on étend d'eau distillée, de manière à obtenir la densité 1,20.

Une autre méthode consiste à ajouter dans l'acide étendu de son demi-volume d'eau de l'azotate de plomb desséché, ou bien des dissolutions d'azotate d'argent et d'azotate de baryum, qui entraînent le chlore et l'acide sulfurique à l'état de combinaisons presque insolubles, puis à décanter dans une cornue de verre et distiller dans un récipient refroidi, en laissant un petit résidu.

On peut aussi préparer soi-même l'acide pur au laboratoire en partant de l'azotate de potassium (purifié de chlorures et d'iodures par cristallisation répétée) et employant de l'acide sulfurique assez pur. On opère dans une cornue en verre, où l'acide sulfurique est introduit au moyen d'un entonnoir à

tube assez long pour pénétrer dans la panse de la cornue, afin de ne pas en mouiller le col. On emploie des poids égaux de nitre et d'acide sulfurique, de manière à former du bisulfate de potassium et à dégager l'acide azotique sans dépasser la température de 150°. On recueille l'acide distillé dans un ballon refroidi et on arrête l'opération dès que l'on voit apparaître des vapeurs colorées dans la cornue. Si, faute de précautions suffisantes, le liquide était coloré et contenait de l'acide sulfurique, il faudrait le soumettre à une distillation nouvelle avec de l'acide sulfurique, en mettant à part les premières portions, colorées en jaune, et chauffant doucement sans atteindre la température de 150°.

Pour contrôler la pureté d'un acide nitrique, on examine s'il est incolore, s'il ne laisse aucun *résidu*, lorsqu'on en évapore une petite quantité sur une feuille de platine bien nette.

On vérifie s'il ne renferme pas d'*acide sulfurique* en ajoutant de l'azotate de baryum dans l'acide étendu de 4 à 5 parties d'eau, ou partiellement saturé par une solution de potasse bien pure, ou encore en évaporant presque complètement quelques centimètres cubes de l'acide, reprenant par de l'eau et ajoutant du chlorure de baryum.

On cherche le *chlore* ou l'*acide chlorhydrique* en ajoutant beaucoup d'eau, puis quelques gouttes d'azotate d'argent, dans la liqueur froide. Le chlorure d'argent, s'il y a du chlore, se reconnaît à la formation de grumeaux blancs, qui s'isolent par agitation et qui changent de couleur à la lumière du jour.

L'*acide iodique* se reconnaît en évaporant jusqu'à un faible volume, dans une capsule de porcelaine, une quantité un peu grande de l'acide à essayer, saturée par un alcali, puis ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'acide sulfureux en dissolution ou un peu d'azotite de sodium et d'acide chlorhydrique. L'acide iodique est réduit par l'acide sulfureux ou par l'acide azoteux et l'iode colore en bleu ou violet clair de l'eau amidonnée ou un papier amidonné. Il donnerait aussi une

teinte violette à quelques gouttes de sulfure de carbone agitées avec la liqueur. — Si l'acide azotique contenait des vapeurs nitreuses, l'iode y serait à l'état de liberté et bleuirait directement l'amidon; il suffirait d'étendre d'eau, sans addition d'autre réactif.

Les *vapeurs nitreuses* se manifestent par la coloration jaune de l'acide, ou, s'il y a doute, par l'eau amidonnée, en ajoutant quelques gouttes d'iodure de potassium; les plus faibles quantités d'acide nitreux mettent peu à peu l'iode en liberté et donnent la coloration bleue.

Cette réaction pouvant aussi être produite par le chlore, il importe de précipiter celui-ci à l'avance par l'azotate d'argent.

L'acide azotique concentré rouge, dit *acide fumant*, chargé de vapeurs nitreuses, est un agent puissant d'oxydation, souvent employé pour la transformation du soufre et des sulfures. On le prépare pur en traitant, dans une cornue, 1 kilogramme de nitre pur exempt de chlorure avec 15 grammes de fécule par 1/2 kilogramme d'acide sulfurique anglais et 1/2 kilogramme d'acide sulfurique fumant. La distillation, commencée sans qu'on ait besoin de chauffer, se continue en chauffant très doucement au bain de sable ou sur une toile métallique. On ne recueille pas les premières parties condensées, si le nitre n'est pas pur, parce que le chlore se trouve dans les 100 premiers centimètres cubes. Il est nécessaire de s'assurer de l'absence complète d'acide sulfurique, à raison de l'emploi ordinaire de l'acide fumant. Pour cela, on évaporera presque complètement une dizaine de centimètres cubes d'acide dans une capsule de porcelaine, on reprendra par l'eau et on ajoutera quelques gouttes d'azotate de baryum, qui ne devra produire aucun trouble, même après un repos prolongé.

Eau régale.

L'eau régale, mélange d'acides azotique et chlorhydrique purs, est le plus puissant dissolvant des métaux, à l'excep-

tion de ceux dont les chlorures sont insolubles. Elle est employée à la dissolution de l'or et du platine, à la décomposition de différents sulfures métalliques, comme les pyrites de fer et de cuivre, le mispickel, les sulfures d'antimoine, de mercure, etc.

L'eau régale généralement employée est faite en mélangeant 1 volume d'acide azotique (d. = 1,4) avec 3 ou 4 volumes d'acide chlorhydrique (d. = 1,18). Les proportions relatives peuvent d'ailleurs varier suivant les cas; il peut y avoir intérêt à n'employer qu'une faible quantité de l'un ou de l'autre des acides.

Dans le contact de l'acide chlorhydrique et de l'acide azotique, il se produit du peroxyde d'azote et du chlore.

$$AzO^3H + HCl = AzO^2 + Cl + H^2O.$$

Il se forme également du chlorure de nitrosyle AzOCl et du cholure d'azotyle AzO^2Cl. La décomposition s'arrête lorsque le liquide se trouve saturé de gaz; elle recommence dès que la saturation disparaît, soit par l'action de la chaleur, soit par la destruction des composés formés.

Anhydride phosphorique P^2O^5.

On emploie quelquefois l'anhydride phosphorique pour dessécher les gaz, à cause de sa puissante affinité pour l'eau et de sa consistance. Obtenu, par la combustion du phosphore, dans une atmosphère sèche, il est en flocons blancs, amorphes, légers, très déliquescents. Il faut le conserver dans des flacons bien hermétiquement clos.

Anhydride arsénieux As^2O^3.

On se sert de l'anhydride arsénieux, sous forme d'arsénite de sodium, pour la détermination volumétrique de l'iode, du chlore, des hypochlorites et en général d'un très grand nombre de substances oxydantes.

Chauffé dans un courant d'air, il doit se sublimer sans

résidu; dissous dans une lessive de soude, il ne doit produire aucune coloration brune, s'il ne renferme pas de soufre, lorsqu'on y ajoute de l'acétate de plomb.

Anhydride chromique CrO^3.

C'est un oxydant énergique; on l'emploie pour brûler les matières organiques en dissolution ou en suspension dans un liquide acide.

On l'obtient en versant dans une solution chaude et concentrée de bichromate de potassium un excès d'acide sulfurique concentré et pur. L'anhydride chromique cristallise par refroidissement en aiguilles rouges prismatiques, que l'on sépare par décantation et que l'on égoutte sur de la porcelaine dégourdie. Les cristaux secs sont repris par l'eau et la liqueur, débarrassée par le chromate de baryum de l'acide sulfurique qu'elle contient encore, est évaporée dans le vide. On peut d'ailleurs fondre, puis solidifier l'anhydride chromique en le coulant sur de la porcelaine.

Comme il est très déliquescent, on devra le conserver en flacons bouchés à l'émeri.

Anhydride carbonique CO^2.

L'anhydride carbonique est employé, soit dans le but de former une atmosphère neutre exempte d'oxygène libre, soit en vue d'effectuer la précipitation de certains carbonates alcalino-terreux et leur séparation des alcalis.

On l'obtient par la réaction de l'acide chlorhydrique étendu à 2 volumes, sur des fragments de marbre blanc, en faisant usage de l'un quelconque des appareils continus qui servent à la production de l'hydrogène (page 352).

Pour le purifier on se contente en général de le faire passer dans un flacon laveur contenant de l'eau, suivi d'un second flacon contenant une solution de carbonate de sodium. Dans certains cas, on termine la purification par une dessic-

cation sur du chlorure de calcium ou de la ponce sulfurique. Lorsque l'on craint particulièrement la présence de traces d'hydrogène sulfuré, on place entre le laveur à eau et le laveur à carbonate de sodium un troisième flacon renfermant une solution d'acétate de plomb ou d'azotate d'argent.

Acide acétique $C^2H^4O^2 = CH^3CO^2.H$.

L'acide acétique sert à séparer certains sels, qui y restent insolubles, d'autres sels susceptibles de s'y dissoudre. Nous citerons parmi les premiers : l'oxalate de calcium, les phosphates d'aluminium et de fer, le pyrophosphate de magnésium, les oxalates de nickel, de cobalt, de cuivre, les sulfures de zinc, de nickel, de cobalt. Parmi les seconds : le phosphate ammoniaco-magnésien, le phosphate de calcium, le sulfure de manganèse.

On obtient l'acide acétique étendu par la distillation de l'acétate de sodium pur en présence d'acide sulfurique additionné d'une petite quantité d'eau. On emploie ordinairement l'acide que l'on trouve dans le commerce avec une densité égale à 1,04 et contenant environ 29 p. 100 d'acide acétique monohydraté.

Pour le préparer à son maximum de concentration, on le refroidit et on sépare la partie restée liquide des cristaux formés. Ces cristaux fondus et soumis à un nouveau refroidissement fournissent l'acide cristallisable $C^2H^4O^2$, fondant à 27°.

L'hydrogène sulfuré, la solution d'argent et de baryum, le sulfure d'ammonium, après neutralisation par l'ammoniaque, ne devront ni colorer ni troubler l'acide étendu. La solution d'indigo et celle de permanganate ne seront pas décolorées. L'évaporation à sec ne donnera aucun résidu.

Lorsque ces divers essais démontrent, dans l'acide commercial, la présence d'acide sulfurique, de produits empyreumatiques ou de substances solides en dissolution, on le rectifie dans une cornue de verre, après y avoir ajouté quelques

grammes d'acétate de sodium ; les dernières portions ne seront pas distillées. Lorque la présence de l'acide sulfureux est soupçonnée (trouble blanc produit par l'hydrogène sulfuré, décoloration du permanganate), on laisse digérer avant la distillation, avec du peroxyde de plomb.

Acide citrique $C^6H^8O^7 = C^6H^5O^7.H^3$.

L'acide citrique permet la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien en liqueur ammoniacale, tout en empêchant celle des composés ferriques ou calciques, qui sont solubles dans le citrate alcalin.

On emploie dans ce but une solution citrique à 50 p. 100, préparée par dissolution directe des cristaux fournis par le commerce.

Acide tartrique $C^4H^6O^6 = C^4H^4O^6.H^2$.

Les dissolutions tartriques d'oxydes de fer, de manganèse, d'aluminium, etc., ne sont pas précipitées par les alcalis, qui, au lieu de fournir dans ce cas un oxyde insoluble, donnent naissance à un tartrate double soluble. Cette propriété permettra la séparation des métaux précédents d'avec les corps dont l'acide tartrique n'empêche pas la précipitation. L'emploi de l'acide tartrique peut être conseillé pour la séparation approximative de la soude et de la potasse, celle-ci donnant un sel acide difficilement soluble. Pour le même objet, on doit préférer le tartrate acide de sodium (page 426).

L'acide tartrique commercial est suffisamment pur ; il fournit avec l'eau une solution limpide, ne subissant aucune modification par l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque et le chlorure de baryum.

Acide oxalique $C^2O^4.H^2$.

L'acide oxalique est employé pour la précipitation de certains métaux, dont les oxalates sont nettement insolubles dans

quelques conditions. Sa principale application réside dans l'établissement des liqueurs titrées pouvant servir de base à l'alcalimétrie ou aux procédés par oxydation et réduction.

Nous exposons, dans le chapitre traitant de l'analyse volumétrique, les précautions à prendre pour la préparation et la purification de ce réactif.

Les cristaux ne devront pas être effleuris, ils devront fournir une solution limpide dans l'eau et se volatiliser entièrement sous l'action de la chaleur.

Acide pyrogallique $C^6H^6O^3 = C^6H^3(OH)^3$.

La dissolution aqueuse d'acide pyrogallique se colore en brun en absorbant l'oxygène, lorsqu'elle se trouve en présence d'un alcali fixe, potasse ou soude. Cette propriété fait employer l'acide pyrogallique à l'analyse des gaz.

Sels.

Chlorure d'ammonium AzH^4Cl.

Le chlorure d'ammonium ou sel ammoniac forme, avec certains oxydes, des sels doubles non précipitables par l'ammoniaque et peut être employé à maintenir dissous des oxydes ou des sels, comme le protoxyde de manganèse, la magnésie, le tartrate de calcium sous l'action de la chaleur, en présence d'autres composés rendus insolubles par l'ammoniaque. Il sert, au contraire, à précipiter certains oxydes, tels que l'alumine et l'oxyde de chrome, de leur dissolution dans la potasse, parce qu'ils sont insolubles dans l'ammoniaque, qui est mise en liberté, tandis que la potasse est neutralisée. Il sert à séparer le platine à l'état de chloroplatinate insoluble dans l'alcool. Par voie sèche, il transforme en chlorures, avec dégagement d'eau et d'ammoniaque, des oxydes et des acides métalliques : oxydes d'étain, de plomb, de zinc, acides arsénique et antimonique. Quelques sulfates alcalins sont égale-

ment transformés en chlorures. Enfin, il est utilisé pour la recherche des alcalis dans les silicates naturels, par calcination modérée en présence du carbonate de calcium.

Pour préparer le sel ammoniac pur, on dissout le sel du commerce dans trois parties d'eau environ, on ajoute quelques gouttes de sulfure d'ammonium et, après repos, on élimine par filtration le sulfure de fer déposé; on sursature faiblement d'acide chlorhydrique, on fait bouillir quelque temps, on neutralise par l'ammoniaque; puis, après filtration, on fait cristalliser. Lorsqu'on veut de petits cristaux, après avoir dissous le sel dans l'eau tiède et filtrée, on évapore doucement et, lorsque les cristaux commencent à se déposer, on agite jusqu'à ce que la moitié ou les deux tiers du sel aient cristallisé ; on décante sans laisser refroidir, on jette sur un filtre et on sèche la masse des petits cristaux à la température ordinaire.

La solution de chlorure d'ammonium doit être complètement neutre, n'abandonner aucun résidu fixe, ne subir aucun changement par addition de sulfure d'ammonium.

Fluorhydrate de fluorure d'ammonium AzH^4Fl, HFl.

Ce sel est souvent employé à la place de l'acide fluorhydrique, pour la désagrégation des silicates.

On peut le préparer en sursaturant l'acide fluorhydrique par l'ammoniaque, filtrant et évaporant à siccité. On le conserve dans des flacons de gutta-percha.

Si l'on se sert de l'acide fluorhydrique du commerce donné comme pur, il est bon de chercher à précipiter la chaux et le plomb qu'il peut contenir par le carbonate et le sulfure d'ammonium, après neutralisation par l'ammoniaque; puis on décante et on évapore.

Pour avoir du fluorure d'ammonium à peu près neutre (AzH^4Fl), il faudrait pendant l'évaporation ajouter de temps en temps un peu de carbonate d'ammonium, liquide ou solide, et écraser les grumeaux de manière à dessécher

complètement. Le réactif est presque toujours un peu acide.

Il ne doit pas laisser de résidu par calcination.

Sulfure d'ammonium $(AzH^4)^2S$.

Le sulfure d'ammonium sert à précipiter un certain nombre de métaux qui ne peuvent l'être par l'hydrogène sulfuré en solution acide. Il sert également à séparer des sulfures insolubles certains éléments qui forment avec lui des sulfosels solubles. Pour cet usage, il est quelquefois nécessaire qu'il renferme un excès de soufre.

On prépare le sulfure d'ammonium en saturant d'acide sulfhydrique un certain volume d'ammoniaque, que l'on mélange ensuite avec un volume égal d'ammoniaque pure. L'acide sulfhydrique employé à refus donne tout d'abord un sulfhydrate d'ammonium AzH^4HS, qu'une addition d'ammoniaque transforme en sulfure d'ammonium. On préfère souvent un réactif un peu plus sulfuré, afin d'être sûr qu'il ne contient pas d'ammoniaque libre; il suffit, pour cela, de saturer par l'hydrogène sulfuré un volume d'ammoniaque un peu plus grand que celui qu'on met de côté pour l'ajouter ensuite.

Mis en digestion avec de la fleur de soufre, le sulfure d'ammonium incolore prend une teinte jaune due à la formation de polysulfure. Les fabricants introduisent souvent dans le sulfure une quantité de soufre tout à fait exagérée, qui apporte des difficultés inutiles,

Le sulfure d'ammonium jaunit également au contact de l'air seul; il se forme tout d'abord du bisulfure d'ammonium et de l'ammoniaque libre :

$$2(AzH^4)^2S + O = (AzH^4)^2S^2 + 2AzH^3 + H^2O;$$

peu à peu, par exposition prolongée à l'air, il se produit des composés de plus en plus sulfurés, puis un dépôt de soufre; la solution se décolore et ne contient plus que de l'ammoniaque et de l'hyposulfite d'ammonium.

Le sulfure d'ammonium doit donc être conservé dans de petits flacons bien fermés, que l'on ne débouche qu'à mesure des besoins. Il doit donner par addition d'acide chlorhydrique un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré, sans produire de précipité, s'il est incolore et monosulfuré, ou en fournissant, s'il est polysulfuré, un dépôt de soufre d'un blanc pur. Par évaporation et calcination dans un vase en platine, il ne laissera pas de résidu fixe.

Bisulfite d'ammonium SO^3AzH^4H.

Le bisulfite d'ammonium est employé comme réducteur.

On l'obtient en saturant de gaz sulfureux une solution ammoniacale. Si l'on emploie le charbon pour produire l'anhydride sulfureux, il se forme tout d'abord un mélange de sulfite et de carbonate d'ammonium; mais ce dernier sel est décomposé peu à peu par l'excès d'acide sulfureux et l'on obtient facilement une solution de bisulfite pur.

Au contact de l'air, les solutions de bisulfite s'oxydent et se transforment en sulfate; les solutions un peu anciennes contiennent d'ailleurs toujours un peu d'hyposulfite, qui occasionne un dépôt de soufre lorsqu'on les emploie pour la réduction d'un sel ferrique par exemple.

La solution de bisulfite devra donner par les acides un abondant dégagement de gaz sulfureux, sans fournir de précipité; elle ne laissera pas de résidu fixe par évaporation et calcination.

Bisulfate d'ammonium SO^4AzH^4H.

Le bisulfate d'ammonium sert à la désagrégation d'un certain nombre de matières qui résistent à l'action des acides et qui sont attaquées par le réactif au rouge sombre; il présente, sur les bisulfates de potassium ou de sodium, l'avantage de permettre la différenciation du quartz et de la silice combinée, celle-ci reste dans le résidu et peut être

enlevée à l'aide d'une liqueur alcaline, tandis que le quartz ne se dissout pas.

On prépare le réactif au moment de s'en servir en mêlant, dans le creuset de platine que l'on veut employer pour l'attaque, 10 parties de sulfate d'ammonium et 7 parties d'acide sulfurique.

Azotate d'ammonium AzO^3AzH^4.

L'azotate d'ammonium sert à produire, surtout par voie sèche, des réactions oxydantes, lorsque l'on veut éviter la présence de sels fixes. Il est utilisé aussi pour la séparation des terres et des terres alcalines (Sainte-Claire Deville).

Pour l'obtenir, on neutralise l'acide azotique par l'ammoniaque, dont on ajoute un léger excès; on évapore à sec et l'on fond à une température très ménagée (environ 150°) dans une capsule en platine. La masse fondue est coulée sur une plaque de porcelaine, on la divise en petits fragments que l'on conserve à l'abri de l'humidité.

Entre 230 et 250° l'azotate d'ammonium se décompose entièrement en eau et oxyde azoteux, sans laisser de résidu.

Carbonate d'ammonium $CO^3(AzH^4)^2$.

Le carbonate d'ammonium peut servir à précipiter un grand nombre de sels métalliques ou terreux, soit à froid, soit à l'ébullition. La propriété qu'il possède de dissoudre quelques oxydes et quelques sulfures métalliques le fait employer pour leur séparation d'avec les composés insolubles. Il est appliqué à la précipitation des bases alcalino-terreuses : chaux, baryte, strontiane; il peut servir à caractériser le sulfure d'arsenic qu'il dissout.

On obtient la solution de carbonate d'ammonium des laboratoires en dissolvant 1 partie de sesquicarbonate commercial dans 4 parties d'eau et ajoutant 1 partie d'ammoniaque pure en solution.

Sous l'action de la chaleur, le carbonate d'ammonium doit se volatiliser sans résidu; sa solution ne précipitera ni par l'azotate d'argent, ni par l'azotate de baryum après neutralisation par l'acide azotique; l'acide sulfhydrique n'y produira ni coloration ni précipitation.

Sulfocyanure d'ammonium $AzH^4CyS = AzH^4.CAzS$.

C'est le réactif le plus sensible pour les sels ferriques; il sert également, à la place du sulfocyanure de potassium, à la précipitation du sulfocyanure de cuivre, surtout lorsque l'on se propose de rechercher ensuite les alcalis dans la solution.

On peut le préparer en chauffant le sulfocyanure de potassium avec du sel ammoniac; mais il est plus simple de se le procurer dans le commerce, où on le trouve facilement en cristaux blancs décomposables par la chaleur sans résidu.

Molybdate d'ammonium $MoO^4(AzH^4)^2$.

La solution aqueuse de molybdate d'ammonium peut servir à la caractérisation et au dosage des sels purpuréo-cobaltiques.

La solution dans l'acide azotique est un excellent réactif de l'acide phosphorique, avec lequel il fournit un précipité jaune, dense, cristallin, caractéristique. L'acide arsénique forme un précipité analogue, mais seulement à chaud.

Pour obtenir cette solution acide, on dissout 1 partie d'acide molybdique dans 4 parties d'ammoniaque liquide à 10 p. 100 (d. $=0,96$) et l'on verse la solution dans 15 parties d'acide azotique à 1,20 de densité. Si l'on a du molybdate d'ammonium, on en dissout 150 grammes dans un litre d'eau chaude et l'on verse la solution dans 1 litre d'acide azotique (d. 1,20). On abandonne au repos pendant quelques jours dans un lieu chaud, mais dont la température ne dépasse pas 40°; on décante, s'il est nécessaire, et l'on conserve à l'obscurité.

Phosphate d'ammonium $PO^4(AzH^4)^3$.

Ce sel précipite par double décomposition un très grand nombre d'oxydes métalliques ou terreux. On l'emploie pour déceler la présence des terres alcalines après élimination des sulfures métalliques et, avec de l'ammoniaque en excès, pour précipiter la magnésie sous forme de phosphate double cristallin.

On le prépare en sursaturant par l'ammoniaque pure une dissolution d'acide phosphorique à 12 p. 100 (d. = 1,07). On filtre après repos.

On s'assure de l'absence des alcalis fixes en précipitant l'acide phosphorique par une quantité suffisante d'acétate de plomb pur. Après filtration, l'excès de plomb est éliminé à l'état de sulfure par un courant d'acide sulfhydrique, et la liqueur claire est évaporée à sec; elle ne doit pas laisser de résidu fixe.

Acétate d'ammonium $C^2H^3O^2.AzH^4$.

On l'emploie pour précipiter, à l'ébullition d'une solution chlorhydrique ou azotique, le peroxyde de fer ou l'alumine à l'état d'hydrates, de sous-acétates ou de phosphates.

L'acétate d'ammonium s'obtient facilement en saturant et acidulant très faiblement par l'acide acétique (d. = 1,04) une solution d'ammoniaque concentrée.

Succinate d'ammonium $C^4H^4O^4.(AzH^4)^2$.

Ce réactif sert à précipiter à froid le peroxyde de fer à l'état de succinate, que l'on peut ainsi séparer des oxydes de zinc, manganèse, nickel et cobalt.

On le prépare en saturant par l'ammoniaque étendue de l'acide succinique purifié par cristallisation dans l'acide azotique.

Formiate d'ammonium $CO^2H.AzH^4$.

On emploie ce sel au même titre que l'acétate pour produire à 100° l'insolubilisation du peroxyde de fer à l'état de formiate basique. On l'obtient en saturant l'acide formique par l'ammoniaque.

Oxalate d'ammonium $C^2O^4(AzH^4)^2 + H^2O$.

L'oxalate d'ammonium sert à produire, avec certains oxydes métalliques, chaux, baryte, strontiane, oxyde de plomb, etc., des sels insolubles ou très peu solubles; on l'emploie surtout à la précipitation de la chaux.

On l'obtient en dissolvant une partie d'acide oxalique pur dans deux parties d'eau distillée bouillante, sursaturant par l'ammoniaque et faisant cristalliser par refroidissement et évaporation. On dissout, pour l'usage, 1 partie de sel dans 24 parties d'eau.

La solution d'oxalate ne doit éprouver aucun changement par l'action de l'acide sulfhydrique et du sulfure d'ammonium; évaporée à sec, elle fournit un résidu qui doit disparaître entièrement par la calcination.

Chlorure de sodium NaCl.

Une solution titrée de chlorure de sodium est employée au dosage volumétrique de l'argent; elle peut servir à établir le titre de la solution argentique dont on fait usage pour la détermination du chlore.

On se procure facilement dans le commerce le chlorure de sodium pur; mais si l'on tient à le préparer soi-même, il suffit de sursaturer par un courant d'acide chlorhydrique une dissolution saturée de chlorure impur. Les petits cristaux déposés sont jetés sur un entonnoir, on les laisse égoutter, on les lave une ou deux fois à l'acide chlorhydrique et l'on dessèche en chauffant fortement à l'étuve.

Le chlorure de sodium fond aux environs de 770°; assez souvent on réalise cette fusion avant de peser le sel; mais une simple dessiccation doit être préférée, car la flamme du gaz peut produire, si elle est employée sans grandes précautions, une décomposition partielle du chlorure, avec départ d'acide chlorhydrique et formation de carbonate de sodium.

La solution de chlorure de sodium doit être d'une limpidité parfaite et ne se troubler, ni par le chlorure de baryum neutre ou ammoniacal, ni par l'oxalate d'ammonium, ni par le phosphate de sodium.

Bromure de sodium NaBr.

L'emploi du bromure de sodium a été conseillé par Stass à la place du chlorure pour le dosage volumétrique de l'argent, parce que le bromure d'argent, contrairement au chlorure, est complètement insoluble dans le liquide surnageant.

Hypochlorite de sodium ClONa.

Ce sel est rarement employé; il peut servir comme oxydant dans quelques cas particuliers.

On l'obtient mélangé de chlorure en dissolvant, d'une part, 1 partie de chlorure de chaux $(ClO)^2Ca$ dans 12 parties d'eau, et, d'autre part, 2 parties de carbonate de sodium $CO^3Na^2 + 10H^2O$ dans 4 parties d'eau chaude; cette dernière solution est versée tiède encore dans la solution filtrée de chlorure de chaux. Il se dépose du carbonate de calcium et l'hypochlorite de sodium reste en solution $(ClO)^2Ca + CO^3Na^2 = 2ClONa + CO^3Ca$. On décante après repos.

Sulfure de sodium $Na^2S + 9H^2O$.

Le sulfure de sodium est préféré au sulfure d'ammonium pour la séparation de certains sulfures par voie humide; il permet, par exemple, une précipitation plus nette du sul-

fure de cuivre, qui est un peu soluble dans le sulfure d'ammonium, surtout en présence de sulfosels (molybdène, etc.).

La solution, mise à digérer à chaud avec de la fleur de soufre, fournit des polysulfures jaunes, que l'on peut également obtenir par voie sèche à l'aide d'une fusion au creuset de porcelaine en présence du soufre.

Les polysulfures fondus sont employés dans l'analyse des métaux pour transformer par fusion ignée en sulfosels solubles dans l'eau un certain nombre d'entre eux : étain, antimoine, etc. L'attaque se fait alors souvent à l'aide d'un mélange de carbonate de sodium et de soufre.

Le monosulfure de sodium peut être obtenu en sursaturant par un courant d'acide sulfhydrique une solution concentrée de soude; le sel alcalin moins soluble se dépose en cristaux, dont la composition répond à la formule $Na^2S + 9H^2O$, la liqueur contient un sulfhydrate de sulfure NaHS plus soluble. On peut également diviser en deux parties égales une solution étendue de soude et les réunir après sursaturation de l'une d'elles par l'acide sulfhydrique.

Cette dissolution est incolore; exposée à l'air, elle s'oxyde lentement et se colore en jaune par suite de la formation de soude et de polysulfure alcalin.

Hyposulfite de sodium $S^2O^3Na^2 + 5H^2O$.

L'hyposulfite de sodium est tout à la fois un réducteur énergique et un sulfurant. Il peut servir à précipiter à l'état de sulfures un certain nombre de métaux : antimoine, cuivre, cadmium. Chauffé à 470°, il se dédouble en sulfate et pentasulfure de sodium $4S^2O^3Na^2 = 3SO^4Na^2 + Na^2S^5$, ce qui le fait employer au même titre que le polysulfure de sodium comme agent sulfurant de la voie sèche. Sa solution possède à l'égard de quelques sels : chlorure, bromure et iodure d'argent, sulfate de calcium, un pouvoir dissolvant quelquefois utilisé. Enfin, ses propriétés réductrices le font employer dans

les analyses volumétriques à la confection de liqueurs titrées, notamment pour les dosages iodométriques.

On l'obtient ordinairement en faisant bouillir avec un excès de soufre une dissolution de sulfite de sodium; on filtre et on abandonne au refroidissement; l'hyposulfite se dépose en gros prismes clinorhombiques bien transparents. On le trouve très facilement dans le commerce à l'état de pureté presque parfaite, à raison de son emploi courant pour la photographie.

Sa solution parfaitement limpide ne doit pas faire effervescence par l'acide acétique; légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique, elle ne se troublera pas par addition d'un peu de chlorure de baryum, ou prendra seulement une teinte opaline.

Bisulfite de sodium SO^3NaH.

Ce sel est un puissant agent de réduction; comme le bisulfite d'ammonium, il agit par son acide sulfureux.

On le prépare en saturant d'acide sulfureux une solution à 20 p. 100 de carbonate ou de bicarbonate de sodium pur.

La solution de bisulfite, évaporée à sec, doit donner un résidu, qui, redissous dans l'eau, ne produira aucun précipité par l'hydrogène sulfuré, ni par la solution molybdique.

Azotate de sodium AzO^3Na.

L'azotate de sodium est employé par voie sèche comme oxydant, il transforme les sels de manganèse en manganates, ceux de chrome en chromates, les sulfures d'étain, d'antimoine, d'arsenic..., en oxydes, acides, sulfates, etc., il brûle facilement et complètement le carbone.

La neutralisation de l'acide azotique pur par le carbonate de sodium pur permet de l'obtenir très facilement. Il cristallise en rhomboèdres anhydres, inaltérables dans l'air sec, mais déliquescents dans l'air humide. Les cristaux sont séchés à l'étuve, pulvérisés et conservés en flacons hermétiquement clos.

La dissolution d'azotate de sodium ne devra se troubler ni par le carbonate de sodium, ni par l'azotate d'argent ou de baryum.

Bisulfate de sodium SO^4NaH.

Le bisulfate de sodium sert à la désagrégation d'un certain nombre de composés naturels d'alumine ou d'oxyde de chrome : émeri, fer chromé, etc.; on le préfère au sel de potassium pour l'attaque des émeris et composés alumineux analogues, afin d'éviter la formation d'un alun peu soluble. Il peut être employé au même titre que le bisulfate de potassium pour la caractérisation au chalumeau d'un grand nombre d'acides (page 49).

On le prépare en chauffant au rouge faible dans une capsule de platine un mélange de 7 parties de sulfate de sodium fondu et de 5 parties d'acide sulfurique monohydraté. On laisse se dégager quelques vapeurs sulfuriques et, lorsque la masse est devenue parfaitement limpide, on la coule sur une plaque de porcelaine, on la concasse et on la conserve dans un flacon de verre.

Carbonate de sodium $CO^3Na^2 + 10H^2O$.

Toutes les bases, à l'exception des alcalis, sont précipitées par le carbonate de sodium, en fournissant soit un carbonate, soit un oxyde, dont les propriétés ou les circonstances de formation servent à caractériser le métal.

La dissolution de carbonate de sodium peut servir à décomposer beaucoup de sels insolubles, alcalino-terreux ou métalliques, en produisant des carbonates insolubles, tandis que l'acide du sel avec la soude entre en solution. Le carbonate de sodium sert encore à la saturation des acides, ce qui permet son application à l'analyse volumétrique. Enfin c'est un agent de désagrégation précieux pour l'attaque des silicates et en général de toutes les substances insolubles dans les acides. On emploie avantageusement, pour ce dernier

usage, un mélange de 10 parties de carbonate de sodium et 13 parties de carbonate de potassium sec, mélange dont le point de fusion est inférieur à celui des deux sels qui lui ont donné naissance. Enfin nous ferons remarquer que la sulfuration de différents composés peut être obtenue par voie sèche à l'aide d'un mélange de soufre et de carbonate de sodium.

Le carbonate de sodium pur et sec se prépare facilement en décomposant par la chaleur, dans un creuset de platine, le bicarbonate du commerce, qui a dû être préalablement purifié par lavage avec de petites quantités d'eau froide, jusqu'à ce que le liquide filtré ne soit troublé, après saturation par l'acide azotique, ni par l'azotate d'argent, ni par celui de baryum.

Le carbonate hydraté s'obtient en faisant subir plusieurs cristallisations successives au carbonate du commerce.

Pour l'usage, on emploie une solution à 20 p. 100 de sel anhydre ou à 50 p. 100 de sel cristallisé.

Pour contrôler la pureté du carbonate de sodium, on s'assure que la solution ne précipite, après acidification par l'acide azotique, ni par l'azotate d'argent, ni par l'azote de baryum, ni par la solution molybdique; elle ne rougira pas avec le sulfocyanure de potassium; sursaturée d'acide chlorhydrique et évaporée à sec, elle ne donnera aucun résidu insoluble dans l'eau (silice). Le sel anhydre, mêlé à du cyanure de potassium et fondu dans un courant de gaz carbonique ne fournira aucun sublimé noir qui indiquerait la présence de l'arsenic (Frésenius).

Phosphate neutre de sodium $PO^4Na^2H + 12H^2O$.

Le phosphate de sodium peut être employé à la place du phosphate d'ammonium (voir page 417), lorsque l'on ne craint pas l'introduction d'alcalis fixes dans la liqueur essayée. Recommandé par Levol comme indicateur dans le dosage volumétrique de l'acide chlorhydrique par la liqueur d'argent,

il a été avantageusement remplacé pour cet usage par le chromate de potassium.

On le prépare en purifiant le sel du commerce par plusieurs cristallisations.

L'acide sulfhydrique, seul ou après acidification par l'acide chlorhydrique, les azotates de baryum et d'argent après addition d'acide azotique, l'ammoniaque enfin ne devront produire aucun trouble dans la solution de phosphate de sodium à froid ou à chaud.

Métaphosphate de sodium PO^3Na.

L'usage de ce sel a été recommandé par Osmond pour le dosage colorimétrique du manganèse en présence de grandes quantités de fer; le métaphosphate ferrique est en effet complètement incolore, tandis que le métaphosphate manganique possède une teinte rose ou rouge très accusée.

On obtient le métaphosphate de sodium en chauffant à 250° le phosphate monosodique $PO^4NaH^2 + H^2O$, préparé lui-même en ajoutant une molécule d'acide phosphorique à la dissolution de phosphate disodique $PO^4Na^2H, + 12H^2O$. On peut l'obtenir également par la décomposition du sel de phosphore dans les mêmes conditions. C'est un sel vitreux déliquescent, que l'on devra conserver pour cette raison dans un flacon hermétiquement clos.

On préparera, pour l'emploi, une solution à 12 p. 100.

Phosphate double de sodium et d'ammonium (sel de phosphore) $PO^4.NaAzH^4H$.

Le sel de phosphore est surtout employé pour les recherches au chalumeau; les propriétés de ce sel ont été indiquées page 34. Il peut servir à précipiter la magnésie sous forme de phosphate double dans des conditions analogues à celles indiquées plus haut au sujet du phosphate d'ammonium.

On le prépare en dissolvant avec l'aide de la chaleur

6 parties de phosphate de sodium cristallisé et 1 partie de chlorure d'ammonium dans 2 parties d'eau. Il se dépose par refroidissement de gros cristaux transparents, que l'on sépare de la liqueur mère contenant du chlorure de sodium. On purifie le sel par une nouvelle cristallisation dans une petite quantité d'eau, rendue faiblement ammoniacale; on le fait sécher et on le conserve en poudre.

Il doit donner avec l'eau une solution limpide, légèrement alcaline, qui, acidifiée par l'acide azotique, ne se troublera pas par l'azotate d'argent. Un petit fragment fondu à l'extrémité du fil de platine fournira une perle incolore et transparente à tous les feux, aussi bien à chaud qu'à froid.

Borax ou biborate de sodium cristallisé $B^4O^7Na^2 + 10H^2O$.

Le biborate de sodium est un réactif employé couramment dans les essais au chalumeau (voir page 33). On l'utilise dans les essais par voie sèche, soit comme fondant, soit pour chasser au rouge certains acides volatils. Sa dissolution, étant alcaline, peut être employée pour le titrage des acides en présence d'hélianthine ; elle présente sur les solutions alcalines ordinaires l'avantage de conserver rigoureusement son titre et de ne pas attaquer les vases de verre servant à la conserver.

Le borax se trouve facilement dans le commerce ; on peut le préparer en dissolvant successivement dans un litre et demi d'eau bouillante : 1 kilogramme de carbonate de sodium cristallisé et 800 grammes d'acide borique ; la liqueur filtrée est concentrée, puis abandonnée au refroidissement. L'industrie en prépare aujourd'hui de grandes quantités à l'aide d'un borate double de sodium et de calcium constituant un minéral naturel assez abondant (boronatro-calcite).

Le borax cristallisé est chauffé légèrement dans un creuset de platine ; il fond dans son eau de cristallisation, puis se boursoufle en se déshydratant ; on le pulvérise alors et on le conserve dans des flacons de verre. En chauffant plus forte-

ment, on obtient une matière fondue, que l'on coule sur une plaque de porcelaine, où elle se transforme en une masse solide transparente, vitreuse, que l'on concasse, puis enferme dans un flacon bien bouché.

La dissolution de borax dans l'eau doit être limpide et ne pas se troubler par le carbonate de sodium. Additionnée d'acide azotique, puis d'azotate de baryum et d'argent, elle ne doit pas abandonner de précipité. Le borax peut être purifié par cristallisations successives.

Acétate de sodium $C^2H^3O^2Na + 3H^2O$.

L'acétate de sodium, comme celui d'ammonium, est employé pour précipiter d'une solution chlorhydrique le phosphate de peroxyde de fer et pour insolubiliser à l'ébullition le peroxyde de fer et l'alumine.

On l'obtient en sursaturant par l'acide acétique une solution concentrée de carbonate de sodium, que l'on fait ensuite cristalliser. Le sel obtenu est purifié par cristallisations successives. Il doit être exempt de matières organiques et d'acides minéraux.

Tartrate acide de sodium $C^4H^4O^6NaH$.

Ce sel est employé quelquefois pour la précipitation de la potasse à l'exclusion de la soude.

Pour le préparer, on divise en deux parties une dissolution d'acide tartrique ; l'une d'elles est neutralisée par le carbonate de sodium, puis réunie à l'autre ; on concentre et on fait cristalliser.

Chlorate de potassium ClO^3K.

Le chlorate de potassium est un puissant agent d'oxydation, soit par voie sèche, soit par voie humide. On utilise pour l'attaque de certaines substances le dégagement de chlore

qu'il fournit en présence d'acide chlorhydrique. Il est employé aussi pour précipiter le bioxyde de manganèse dans une dissolution azotique concentrée.

On pourrait obtenir le chlorate de potassium par l'action du chlore sur une solution concentrée et chaude de potasse; mais il est plus simple de se le procurer dans le commerce, où on le trouve suffisamment pur; il peut être d'ailleurs facilement purifié par cristallisation, sa solubilité dans l'eau étant beaucoup plus grande à chaud qu'à froid.

Le carbonate de sodium, les azotates d'argent et de baryum, ne produiront aucun trouble, si le réactif ne renferme ni sel de calcium, ni chlorure ou sulfate.

Iodure de potassium KI.

Ce sel est employé comme dissolvant de l'iode ; on l'utilise pour le dosage indirect du chlore; on peut s'en servir pour la détermination volumétrique du perchlorure de fer, du mercure, de l'argent, etc.

On se le procure facilement dans le commerce. Il doit se dissoudre dans l'acide sulfurique étendu sans le colorer; une teinte brune indiquerait la présence d'iodate. Sa dissolution aqueuse, traitée par l'azotate d'argent et l'ammoniaque en excès, ne doit pas, après filtration, donner de précipité par addition d'acide azotique (chlorure). L'acide chlorhydrique et le chlorure de baryum ne produiront aucun trouble (sulfate).

Pour obtenir l'iodure de potassium absolument sec, on doit, après pulvérisation, le chauffer entre 180 et 200°, sans dépasser cette dernière température, pour éviter la formation d'iodate de potassium.

Fluorure de potassium KFl.

Le fluorure de potassium sert à la détermination du fluor insolubilisé sous forme de fluosilicate.

On le prépare, soit en saturant exactement l'acide fluorhy-

drique pur par de la potasse, soit en décomposant par la chaleur le fluorhydrate de fluorure, dont nous indiquons ci-dessous la préparation.

On doit veiller spécialement à ce que sa dissolution dans l'eau soit absolument neutre et ne contienne pas de fluosilicate. Il ne doit s'y produire aucun trouble par addition d'ammoniaque, ni par addition d'alcool.

Fluorhydrate de fluorure de potassium $KFl.HFl = KHFl^2$.

Ce sel est employé à la désagrégation de certains minéraux très difficilement attaquables (fer chromé, minerai d'étain).

Pour l'obtenir, on partage en deux parties égales un certain poids d'acide fluorhydrique ; l'une de ces parties est exactement saturée par du carbonate de potassium, puis réunie à la deuxième partie ; on laisse déposer la petite quantité de fluosilicate pouvant exister en suspension, on décante et l'on fait cristalliser. Le réactif doit être conservé dans des vases en gutta-percha. Sa solution doit rester limpide, après addition d'ammoniaque, puis d'acide sulfhydrique, de carbonate ou de phosphate d'ammonium.

Sulfate neutre de potassium SO^4K^2.

On l'emploie à la place de l'acide sulfurique étendu, pour insolubiliser la baryte et la séparer de la strontiane. On le trouve facilement dans le commerce, il suffit de le purifier par une cristallisation.

Bisulfate de potassium SO^4KH.

Il sert à désagréger certains composés difficilement attaquables aux acides (alumine calcinée, oxyde de fer, acide titanique, fers chromés, oxyde de chrome, etc...).

On le prépare en mélangeant, dans une grande capsule de platine, 9 parties de sulfate neutre et 5 parties d'acide sul-

furique ; on chauffe au rouge faible jusqu'à fusion complète et on coule sur une plaque de porcelaine. La masse concassée est introduite dans un flacon à l'émeri. Sa solution aqueuse doit rester limpide par addition d'ammoniaque, puis d'acide sulfhydrique.

Azotite de potassium AzO^2K.

L'emploi de ce sel a été recommandé pour la séparation du cobalt, avec lequel il donne un précipité d'azotite double. Il peut servir, en présence d'un acide, à isoler l'iode de ses combinaisons.

L'azotate de potassium, chauffé avec 2 parties de plomb à la température de fusion, dans un creuset de fer, et agité fréquemment, donne de l'azotite de potassium et de l'oxyde de plomb. On maintient une demi-heure au rouge naissant, on reprend par l'eau la masse refroidie, on filtre et on précipite le plomb dissous, à l'aide d'un courant de gaz carbonique. On évapore à siccité après filtration et l'on chauffe jusqu'à fusion.

On prépare, pour l'usage, une dissolution à 50 p. 100, que l'on neutralise avec soin par de l'acide acétique.

Azotate de potassium AzO^3K.

La facilité avec laquelle l'azotate de potassium cède son oxygène, le fait employer comme moyen énergique d'oxydation. Il transforme par voie sèche le carbone en anhydride carbonique, le soufre en acide sulfurique, les sulfures en sulfates, les phosphures en phosphates, les métaux en oxydes; les sels de chrome et de manganèse deviennent des chromates jaunes ou des manganates verts.

On trouve facilement l'azotate pur dans le commerce ; sa solution limpide ne doit pas se troubler par addition d'ammoniaque, puis de phosphate et de carbonate d'ammonium ; elle ne fournira aucun précipité en présence d'acide azotique par l'addition d'azotate d'argent ou de baryum.

Chromate neutre CrO^4K^2.
Bichromate de Potassium $Cr^2O^7K^2$.

Ces sels précipitent un grand nombre d'oxydes métalliques à l'état de chromates peu solubles de couleur caractéristique. Ils servent spécialement à la recherche du plomb, à la séparation du plomb et du bismuth, de la baryte et de la strontiane. Le bichromate de potassium est employé quelquefois comme réactif oxydant (oxydation de l'acide sulfureux, combustion du carbone des produits sidérurgiques, dosage volumétrique des sels ferreux, destruction des matières organiques dans un liquide acide, etc.). Le chromate de potassium sert d'indicateur dans le dosage de l'acide chlorhydrique par la liqueur argentique titrée (Mohr).

Les cristaux de bichromate anhydre, de couleur rouge orangé, fournis par le commerce, sont en général suffisamment purs; ils ne doivent pas contenir d'acide sulfurique, du moins pour certains usages. Ils se dissolvent dans 10 parties d'eau froide en fournissant une liqueur orangée, qui, portée à l'ébullition en présence d'alcool et d'acide chlorhydrique, donne un liquide vert; ce liquide ne doit pas se troubler par addition de chlorure de baryum.

Le chromate neutre est obtenu en saturant par le carbonate de potassium une solution bouillante de bichromate. Ses cristaux, très solubles dans l'eau bouillante, sont anhydres, de couleur jaune citron.

Permanganate de potassium MnO^4K.

Les propriétés oxydantes de ce sel et sa grande puissance de coloration trouvent leur application dans le dosage volumétrique des sels ferreux, de l'acide oxalique, des composés organiques par oxydation en liqueur acide ou en liqueur alcaline, etc.

L'étude en est faite au chapitre de l'analyse volumétrique.

Pyro-antimoniate de potassium $Sb^2O^7K^2H^2 + 6H^2O$.

C'est le seul réactif qui serve à caractériser les sels de sodium; il fournit avec eux un précipité cristallin de pyroantimoniate de sodium, tandis que les sels de potassium et d'ammonium ne produisent rien d'analogue.

En projetant par petites portions dans un creuset porté au rouge parties égales de tartrate acide d'antimoine (émétique) et d'azotate de potassium et continuant à chauffer au rouge un quart d'heure, on obtient une masse fondue, qu'il faut reprendre plus tard par l'eau chaude; il se dépose une poudre blanche, lourde, qu'on sépare de la solution surnageante et qu'on lave avec un peu d'eau froide. On la dissout pour l'usage dans 200 parties d'eau bouillante; elle est à peu près trois fois moins soluble à la température ordinaire.

La solution doit être limpide et absolument neutre, elle s'altère lentement. Les acides libres la décomposent avec précipitation d'acide antimonique hydraté ou d'antimoniate acide de potassium; il ne faut donc l'employer que dans une solution neutralisée par évaporation de l'excès d'acide.

Carbonate de potassium CO^3K^2.

Pour l'emploi, la préparation, la purification du carbonate de potassium, nous renvoyons au paragraphe traitant du sel de sodium correspondant (page 422).

Cyanure de potassium KCAz.

Le cyanure de potassium est employé pour la voie sèche et pour la voie humide.

Il constitue l'un des plus puissants agents de réduction par la voie sèche; avec un oxyde, il donne le métal réduit, en même temps qu'il se transforme en cyanate; avec un sulfure, il forme du sulfocyanure et met également le métal en liberté.

C'est ainsi qu'il agit sur les oxydes d'étain et de fer, les acides antimonieux et antimonique, les sulfures d'antimoine et d'arsenic, etc. On le mélange souvent au carbonate de sodium pour obtenir un produit réducteur moins fusible.

Par la voie humide, on peut opérer un assez grand nombre de séparations de métaux, en profitant de la propriété qu'il possède de former avec quelques-uns d'entre eux des cyanures doubles ou d'autres composés plus complexes. Versé dans des solutions métalliques, tantôt il fait déposer des oxydes ou des carbonates, tantôt il forme des cyanures doubles solubles. Sous l'action de la chaleur, tantôt les cynaures doubles subsistent, tantôt ils donnent naissance à de nouveaux radicaux, dont les acides étendus ne peuvent pas séparer et précipiter les cyanures métalliques. Ainsi se produisent les ferrocyanures, ferricyanures, cobalticyanures indécomposables dans ces conditions. Sur cette réaction est fondée une séparation du cobalt et du nickel.

Il permet de maintenir le cuivre dissous, tandis que l'on précipite par des réactifs appropriés le plomb et le bismuth à l'état de carbonates ou bien le mercure et le cadmium à l'état de sulfures.

Il ne faut pas oublier, dans ces divers emplois du cyanure de potassium, qu'il est très vénéneux et que, sous l'action des acides, il donne des vapeurs d'acide cyanhydrique extrêmement dangereuses à respirer.

Ce réactif se trouve dans le commerce en plaques blanches, fondues, que l'on doit conserver à l'abri de l'air humide; car la vapeur d'eau et le gaz carbonique le transforment en acide cyanhydrique et carbonate de potassium.

On peut le préparer soi-même en décomposant par la chaleur un mélange de 3 parties de ferrocyanure $FeCy^6K^4$, préalablement bien desséché avec 1 partie de carbonate de potassium sec; on chauffe au rouge sombre dans un creuset en fer, jusqu'à ce que l'on ait un liquide bien clair, qu'on laisse un peu refroidir et qu'on coule doucement dans un vase plat en fer poli chauffé à l'avance, en ayant soin de laisser au fond du

creuset la poudre de fer provenant de la décomposition du ferrocyanure. Le réactif ainsi préparé renferme du carbonate et du cyanate de potassium, qui, lui-même, au contact de l'eau, se transforme en carbonates de potassium et d'ammonium.

Le cyanure peut être préparé très pur au moyen d'un courant d'acide cyanhydrique que l'on conduit dans une solution alcoolique à 20 p. 100 de potasse hydratée. L'acide cyanhydrique est fourni par l'action de l'acide sulfurique étendu sur le ferrocyanure :

$$2(FeCy^6K^4) + 3SO^4H^2 = 6HCy + 3SO^4K^2 + Fe^2Cy^6K^2.$$

On interrompt le courant gazeux avant la saturation complète de la potasse, on filtre, puis on lave à l'alcool les cristaux déposés, on sèche à l'étuve et on conserve en flacon hermétiquement fermé.

Le cyanure de potassium doit être exempt de grains de fer et de charbon ; il doit donner une solution aqueuse absolument limpide, qui, sursaturée d'acide chlorhydrique, puis évaporée à sec (sous une cheminée à bon tirage), fournira un résidu complètement soluble (absence de silice). Fondu dans un courant de gaz carbonique avec du carbonate de sodium pur, il ne produira aucun sublimé d'arsenic (Frésénius et von Babo).

Sulfocyanure de potassium KCAzS.

Le sulfocyanure de potassium comme celui d'ammonium (page 416) sert à la recherche et au dosage du fer et du cuivre.

On le prépare en chauffant jusqu'à fusion tranquille dans un creuset de fer 46 parties de ferrocyanure desséché, 17 de carbonate de potassium et 32 de soufre. On épuise par l'alcool bouillant la masse concassée, on filtre chaud et on évapore. Le sel est purifié par une nouvelle cristallisation.

Sa dissolution aqueuse à 10 p. 100 doit rester complètement incolore par addition d'acide chlorhydrique pur.

Ferrocyanure de potassium $Fe(CAz)^6K^4 + 3H^2O$.

Le ferrocyanure de potassium produit dans les dissolutions de sels métalliques des précipités, où le potassium seul est remplacé par le métal lourd. Avec les sels de plomb, il donne un ferrocyanure blanc; avec ceux de cuivre et d'uranium, un ferrocyanure brun rouge; avec les sels ferriques, un précipité bleu, avec les sels ferreux un précipité blanc bleuâtre. La sensibilité de la réaction dans le cas du fer, de l'uranium et du cuivre a fait conseiller l'emploi du ferrocyanure comme indicateur en analyse volumétrique.

On le prépare en calcinant en vase clos des débris de matières animales avec du carbonate de potassium; la solution de cyanure, provenant du lessivage de la masse, est portée à l'ébullition au contact de l'air avec du fer ou avec du sulfate ferreux; il se produit de la potasse dans le premier cas, du sulfate de potassium dans le second, en même temps que du ferrocyanure. On fait cristalliser par concentration. Le ferrocyanure se trouve d'ailleurs facilement dans le commerce à un état de pureté suffisant, sous forme de beaux cristaux jaunes, qui le font souvent désigner sous le nom de *prussiate jaune*.

Ferricyanure de potassium $Fe^2(CAz)^{12}K^6$.

Ce corps donne aussi, avec diverses solutions salines, des précipités caractéristiques, dans lesquels le potassium est seul remplacé par un autre métal; il sert en particulier de réactif pour les sels de fer au minium, avec lesquels il produit un dépôt bleu, dont la composition répond à la formule $Fe^2(CAz)^{12}Fe^3$. Le ferricyanure de zinc, de teinte jaune sale, est le seul composé coloré que forment les sels de zinc avec les réactifs.

En faisant passer un courant de chlore dans une solution de ferrocyanure à 10 p. 100, on transforme complètement ce dernier sel en ferricyanure :

$$2\,Fe^6\,Cy\,K^4 + 2\,Cl = Fe^2\,Cy^{12}\,K^6 + 2\,K\,Cl.$$

L'action du chlore doit être prolongée jusqu'à ce que la dissolution ne précipite plus les sels ferriques. Le ferricyanure cristallise par concentration de la liqueur, tandis qu'il reste en solution du chlorure de potassium. On purifie le sel par dissolution, concentration nouvelle et cristallisation; on l'obtient sous forme de beaux cristaux rouges, que l'on dissout au moment de l'emploi. Le *prussiate rouge* se trouve assez pur dans le commerce.

Chlorure de baryum $BaCl^2 + 2H^2O$.

Le chlorure de baryum est le réactif par excellence de l'acide sulfurique, avec lequel il forme un sulfate insoluble. Il permet la répartition des acides en divers groupes, suivant qu'il forme avec eux des sels solubles ou insolubles en liqueurs alcalines, neutres ou acides.

Pour le préparer en partant du sulfate de baryum naturel (barytine), on broie ensemble et on calcine dans un creuset 4 parties de barytine avec 1 partie de charbon et quelquefois un peu de colophane. On épuise par l'eau bouillante, on décompose par l'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser par concentration.

Le carbonate de baryum (withérite) directement traité par l'acide chlorhydrique permet également la préparation du chlorure.

En saturant par le gaz chlorhydrique une solution concentrée de chlorure de baryum impur, le sel peu soluble dans l'acide concentré se dépose sous la forme de petits cristaux, qui sont exempts de strontiane et de chaux et dont on achève la purification par un lavage à l'acide chlorhydrique.

La solution de chlorure de baryum doit être absolument neutre; elle ne doit se troubler ni par l'acide sulfhydrique, ni par le sulfure d'ammonium; précipitée par addition d'acide sulfurique étendu, elle ne laissera aucun résidu après filtration, puis évaporation dans une capsule de platine.

Azotate de baryum $(AzO^3)^2Ba$.

L'azotate de baryum est employé à la place du chlorure pour éviter dans certains cas l'introduction d'acide chlorhydrique dans une liqueur azotique.

On le prépare en décomposant par l'acide azotique étendu le carbonate de baryum naturel ou le sulfure de baryum provenant de la réduction du sulfate.

En dehors des caractères de pureté exigés pour le chlorure, on s'assurera que la solution d'azotate de baryum ne se trouble pas par l'addition d'azotate d'argent.

Carbonate de baryum CO^3Ba.

Le carbonate de baryum permet de précipiter certains hydrates de peroxydes (Al^2O^3, Fe^2O^3), tout en maintenant en solution un grand nombre de protoxydes (FeO, MnO, ZnO, CaO, etc.).

On l'obtient en précipitant à l'ébullition, par du carbonate d'ammonium, une solution de chlorure de baryum pur. Le dépôt de carbonate est lavé aussi longtemps que les eaux qui passent à la filtration sont troublées par l'azotate d'argent. La masse est alors mise en suspension dans une petite quantité d'eau, de manière à former une sorte de bouillie, prête à être employée à l'occasion.

Acétate de baryum $(C^2H^3O^2)^2Ba$.

On emploie ce sel à la place du chlorure ou de l'azotate, lorsqu'on veut éviter l'introduction d'acides minéraux dans une solution ; le précipité de sulfate de baryum est plus lent à se rassembler et plus difficile à filtrer que celui formé par les sels inorganiques.

Le réactif se prépare en dissolvant dans l'acide acétique étendu le carbonate de baryum pur ; l'acétate cristallise par évaporation.

Sa solution ne doit pas se troubler par addition d'azotate d'argent.

Chlorure de strontium $SrCl^2 + 6H^2O$.

La solution alcoolique de chlorure de strontium permet la transformation des sulfates alcalins en chlorures sans introduire de sels insolubles dans l'alcool.

On le prépare de la même manière que le chlorure de baryum en partant du sulfate naturel (célestine) ou du carbonate (strontianite). Il cristallise, par concentration, en longues aiguilles déliquescentes, que l'on dissout dans l'alcool à 96 p. 100.

Chlorure de calcium hydraté $CaCl^2 + 6H^2O$.
Chlorure de calcium anhydre $CaCl^2$.

Le chlorure de calcium en dissolution est employé à sérier les acides organiques par un mécanisme analogue à celui mis en œuvre pour grouper les acides minéraux par le sel de baryum.

L'avidité pour l'eau que présente le chlorure desséché ou fondu, le fait utiliser pour la dessiccation de certains gaz et pour le dosage de l'humidité qu'ils contiennent.

On prépare le sel cristallisé en dissolvant jusqu'à refus du carbonate de calcium (marbre ou craie) dans de l'acide chlorhydrique étendu. Par addition d'un peu de lait de chaux, et à l'aide d'un courant d'acide sulfhydrique, on précipite les impuretés (oxydes de manganèse, de fer, d'aluminium, magnésie, acide phosphorique). Après digestion à une douce chaleur, on filtre, puis on neutralise par l'acide chlorhydrique. La solution, concentrée par la chaleur, abandonne en se refroidissant des rhomboèdres très déliquescents. On en fait, pour l'usage, une dissolution à 20 p. 100.

La dissolution de chlorure de calcium doit être neutre et ne présenter aucun trouble, lorsqu'on y verse du sulfure d'ammonium.

Soumis à l'action de la chaleur, le chlorure cristallisé fond dans son eau de cristallisation et perd 4 molécules d'eau aux environs de 200° ; il se transforme alors en une masse poreuse, très avide d'eau. Si l'on continue à chauffer, les deux dernières molécules d'eau partent au rouge, la masse subit la fusion ignée vers 720° ; coulée alors sur une surface plane, elle s'y solidifie en plaques blanches à cassures cristallines, dont l'avidité pour l'eau est supérieure à celle du chlorure simplement desséché à 200° ; mais qui présentent moins de porosité et qui renferment parfois un peu de chaux libre.

Fluorure de calcium $CaFl^2$.

Lorsque l'on ne peut se procurer ni acide fluorhydrique, ni fluorure d'ammonium pur, en vue de l'attaque des silicates et particulièrement pour le dosage des alcalis, on produit un dégagement de gaz fluorhydrique, par l'emploi d'un mélange de fluorure de calcium et d'acide sulfurique.

On choisit alors des fragments de fluorine aussi purs que possible et on les réduit en poudre fine. On doit y contrôler soigneusement l'absence d'alcalis.

Le fluorure de calcium est utilisé comme fondant pour les essais par voie sèche.

Sulfate de calcium $SO^4Ca + 2H^2O$.

La dissolution de sulfate de calcium sert à reconnaître l'acide oxalique ; elle permet de distinguer l'une de l'autre les bases alcalino-terreuses.

On la prépare en épuisant par l'eau du gypse réduit en poudre ; saturée à la température ordinaire, elle contient environ 2 grammes de sel anhydre par litre.

Hyposulfite de calcium $S^2O^3Ca + 6H^2O$.

On emploie la solution à 20 p. 100 d'hyposulfite de calcium cristallisé pour la préparation de l'hyposulfite double de

calcium et de bismuth servant à caractériser et à doser rapidement la potasse en présence des bases alcalines ou terreuses qui l'accompagnent ordinairement. Ce réactif doit être préféré à l'hyposulfite de sodium, lorsque l'on craint la présence des sulfates dans la solution à essayer.

On l'obtient en faisant passer un courant de gaz sulfureux dans du sulfure de calcium, préparé en faisant bouillir un lait de chaux avec du soufre. La dissolution se décompose au-dessus de 60° ; elle doit donc être évaporée à basse température. Il se dépose des cristaux incolores qui s'effleurissent aux environs de 40° ; on les conserve dans un flacon bien bouché ; ils se décomposent néanmoins souvent en sulfite de calcium et soufre libre ; on ne devra s'en servir qu'autant qu'ils seront transparents et incolores.

Carbonate de calcium CO^3Ca.

Le carbonate de calcium est parfois employé au lieu du carbonate de baryum pour neutraliser une solution. (Voir page 436.)

Rivot et H. Sainte-Claire Deville ont recommandé son emploi pour la désagrégation des silicates, en vue de les rendre attaquables aux acides. Lawrence Smith a conseillé la calcination des silicates avec du carbonate de calcium et du chlorure d'ammonium pour la détermination spéciale des alcalis contenus.

Dans ces diverses applications et, en particulier, pour les dernières, il importe d'avoir un réactif très pur et particulièrement exempt d'alcalis. Il faut même, pour la méthode de Deville, que le carbonate soit aussi pur que possible, afin que, d'après son poids, on puisse calculer exactement la quantité de chaux introduite et qui se retrouvera dans les pesées ultérieures.

Pour cela, on dissout du marbre blanc dans l'acide azotique, on amène à sec et on calcine dans une capsule de platine, jusqu'à ce qu'on ait décomposé un peu d'azotate de cal-

cium et formé de la chaux caustique à la surface, on reprend par l'eau distillée et on fait bouillir quelque temps. La chaux caustique détermine la précipitation des éléments étrangers, magnésie, alumine, oxyde de fer, oxyde de manganèse, phosphate de calcium. On filtre et on verse la solution froide dans du carbonate d'ammonium concentré et en excès. On décante et lave longtemps à l'eau chaude sur un entonnoir, dont le fond est occupé par une mèche de coton, de manière à ne pas laisser du tout d'azotate d'ammonium, qui formerait, par la suite, de l'azotate de calcium et rendrait incertaine la proportion de chaux contenue. Enfin, on sèche et on chauffe à 200° pour avoir du carbonate de calcium pur et sec, sous forme d'une poudre assez dense.

Chlorure de magnésium $MgCl^2 + 6H^2O$.

Le chlorure de magnésium est surtout employé en présence de sels ammoniacaux et d'ammoniaque libre pour la précipitation des acides phosphorique et arsénique sous forme de sels doubles ammoniaco-magnésiens. Il doit être, pour cet usage, préféré au sulfate de magnésium, qui peut fournir, s'il est ajouté en trop grande proportion, un précipité souillé de sulfate basique ou de sulfate de calcium, dans le cas de l'analyse des phosphates à base de chaux, même en présence d'acide citrique.

On obtient le chlorure de magnésium hydraté en dissolvant la magnésie blanche dans l'acide chlorhydrique et faisant cristalliser par évaporation lente. Le sel déliquescent doit être conservé dans des flacons hermétiquement clos.

Pour préparer le réactif ammoniaco-magnésien servant à la précipitation de l'acide phosphorique, on dissout, dans une petite quantité d'eau, d'une part, 100 grammes de chlorure de magnésium cristallisé et d'autre part 100 grammes de chlorure d'ammonium ; on mélange les deux solutions, on ajoute une quantité d'ammoniaque suffisante (200 centimètres cubes environ) pour que le réactif soit fortement odorant et l'on étend à

1 litre. On abandonne la solution plusieurs jours au repos en secouant de temps en temps; finalement, on filtre et on conserve pour l'usage (1 centimètre cube précipite environ 25 milligrammes d'acide phosphorique).

La solution claire ainsi obtenue ne devra abandonner aucun précipité, même après vingt-quatre heures de repos, si l'on y ajoute de l'ammoniaque pure, du carbonate, de l'oxalate ou du sulfure d'ammonium.

Sulfate de magnésium $SO^4Mg + 7H^2O$.

Le sulfate de magnésium est employé comme le chlorure pour la préparation du réactif appelé mixture magnésienne.

On peut l'obtenir en traitant la dolomie par l'acide sulfurique étendu, concentrant et filtrant à chaud, pour séparer le sulfate de calcium déposé. Le sulfate de magnésium cristallise par refroidissement. Il se purifie complètement par une nouvelle cristallisation.

La dissolution aqueuse sera absolument neutre; additionnée d'un excès de chlorure d'ammonium, elle ne se troublera ni par l'ammoniaque, ni par le carbonate, l'oxalate ou le sulfure d'ammonium, même au bout d'une demi-heure.

La mixture magnésienne peut être obtenue en ajoutant à 8 parties d'eau 1 partie de sulfate cristallisé, 1 partie de sel ammoniac pur et 4 parties d'ammoniaque. On filtre après quelques jours de repos. Comme cette mixture est susceptible de donner un dépôt de sulfates, lorsqu'on l'emploie en excès dans la précipitation de l'acide phosphorique, on devra préférer la préparation suivante en partant du même sel de magnésium (Frésénius).

Dissoudre, dans l'eau bouillante, 87 grammes de sulfate de magnésium cristallisé, ajouter 5 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, puis une dissolution aqueuse de chlorure de baryum cristallisé (environ 86 grammes), tant qu'il se produit un précipité. Après filtration, on élimine par addition de sulfate de magnésium la très petite quantité de sel de baryum

ajoutée en excès. On laisse refroidir et on verse dans un ballon jaugé d'un litre, on ajoute 80 grammes de sel ammoniac, 300 centimètres cubes d'ammoniaque, puis on complète le volume avec de l'eau. On laisse reposer quelques jours en agitant de temps à autre, on filtre, s'il y a lieu, et l'on conserve pour l'usage (la quantité de réactif à employer dans une opération sera calculée en admettant que 1 centimètre cube précipite environ 25 milligrammes d'anhydride phosphorique).

Perchlorure de fer $Fe^2Cl^6 + nH^2O$.

La dissolution de perchlorure de fer permet dans certains cas la précipitation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate ferrique ; elle sert à reconnaître l'acide ferrocyanhydrique et à séparer les acides acétique et formique d'avec les acides benzoïque et succinique. Gintl l'a recommandée pour l'attaque de la fonte en vue de préparer le dosage du soufre resté dans le résidu. Elle est employée au dosage volumétrique de certains sulfures.

On la prépare en faisant agir sur un excès de fragments de fer ou de clous, de l'acide chlorhydrique chaud étendu de 10 volumes d'eau. Lorsqu'il n'y a plus d'attaque sensible, on décante et on sature par un courant de chlore gazeux, dont l'excès est facilement chassé par ébullition.

La dissolution ne devra pas bleuir par addition de ferricyanure de potassium ($FeCl^2$) ; une trace d'ammoniaque devra provoquer un trouble permanent (Fe^2O^3,n H^2O), indiquant qu'il n'y a pas d'acide en excès.

Sulfate de protoxyde de fer $SO^4Fe + 7H^2O$.

La facilité d'oxydation du sulfate ferreux le fait employer comme agent de réduction ; il transforme l'acide azotique AzO^3H en bioxyde d'azote ou oxyde azotique AzO, qu'il absorbe en se colorant en brun (caractéristique) ; il décompose les sels d'or en produisant un dépôt métallique ; il permet

le dosage volumétrique d'un grand nombre de peroxydes (Ni^2O^3, Co^2O^3, MnO^2, etc.); il sert à reconnaître l'acide ferricyanhydrique, avec lequel il fournit un composé bleu insoluble.

On le prépare en dissolvant du fer métallique exempt de rouille dans l'acide sulfurique étendu. La dissolution filtrée est concentrée par la chaleur jusqu'à commencement de cristallisation; le dépôt se complète par le refroidissement. Les cristaux sont lavés à l'eau très légèrement sulfurique et alcoolique, séchés rapidement et conservés en flacon bien bouché. Lorsque le sel est préparé spécialement pour l'analyse volumétrique, on le précipite sous forme de poudre blanc bleuâtre par addition d'alcool dans sa solution aqueuse.

Le sulfate ferreux doit donner une solution absolument limpide, ne se troublant pas par l'hydrogène sulfuré après addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

Sulfate ferroso-ammonique $SO^4Fe, SO^4(AzH^4)^2 + 6H^2O$.

Il sert aux déterminations volumétriques au même titre que le sulfate ferreux, sur lequel il présente l'avantage de se conserver plus facilement sans peroxydation, ni variation dans la proportion d'eau de cristallisation. Recommandé par F. Mohr, il est souvent désigné par le nom de ce savant.

Pour le préparer, on divise en deux parties égales un certain volume d'acide sulfurique étendu d'eau (1 : 2). L'une de ces parties est chauffée en présence d'un excès de fer sans rouille, l'autre est neutralisée à chaud par du carbonate d'ammonium en poudre grossière. Les deux solutions filtrées, après légère acidification, sont mélangées et agitées pendant leur refroidissement. Après repos de quelques heures, on jette sur un entonnoir les petits cristaux déposés et on les lave par succion avec de l'alcool étendu d'un demi-volume d'eau. On sèche sur du papier à filtre et on conserve dans un flacon hermétiquement fermé.

La dissolution aqueuse doit être parfaitement limpide et ne doit pas rougir par addition de sulfocyanure.

Azotate uranique $(UO^2)(AzO^3)^2 + 3H^2O$.
Acétate uranique $(UO^2)(C^2H^3O^2)^2 + 4H^2O$.

L'azotate et l'acétate d'uranium sont employés pour le dosage de l'acide phosphorique, qui est précipité à l'état de phosphate d'uranyle dans une solution faiblement acétique bouillante; l'acide arsénique peut être précipité de la même façon.

La pechblende finement pulvérisée est grillée, afin d'éliminer la plus grande partie de l'arsenic qu'elle renferme, puis attaquée à chaud par l'acide azotique étendu. Après filtration et précipitation de l'arsenic, du plomb et du cuivre par un courant d'hydrogène sulfuré longtemps prolongé, on évapore à siccité et l'on reprend par l'eau, pour séparer une certaine quantité de fer et de manganèse restée insoluble. On concentre le liquide clair pour séparer l azotate d'uranyle, que l'on purifie par cristallisations successives. On peut séparer les dernières traces de matières étrangères en dissolvant l'azotate dans l'éther.

Si l'on veut avoir l'acétate, on chauffe l'azotate jusqu'à ce que l'on obtienne un commencement de réduction de l'oxyde; la masse rouge jaunâtre est reprise par l'acide acétique chaud, on filtre et on fait cristalliser. Les eaux-mères contiennent généralement une petite quantité d'azotate non décomposé.

Lorsqu'on part de l'uranate de sodium préparé dans les fabriques, on en traite 1 partie par 2 parties d'acide acétique (d = 1,038) et, après quelque temps de digestion, on y mêle 30 parties d'eau; on chauffe, filtre, concentre et laisse déposer les cristaux d'acétate. Il reste dans la liqueur mère un peu d'oxyde uranique, qu'on précipite par l'ammoniaque.

L'acide sulfhydrique ne doit pas précipiter la solution uranique rendue faiblement chlorhydrique; le carbonate d'ammonium fournit un dépôt qui doit être entièrement soluble dans un excès de réactif. Une trace de permanganate

doit produire une coloration rose persistante (absence de sels de protoxyde).

La solution de sel d'uranium pour les dosages volumétriques d'acide phosphorique se prépare en dissolvant 40 grammes d'azotate uranique dans l'eau et ajoutant de l'ammoniaque jusqu'à produire un trouble persistant, que l'on fait disparaître par quelques gouttes d'acide acétique; puis on complète le volume d'un litre avec de l'eau distillée. Au bout de quelques jours, il se dépose parfois un peu de phosphate d'uranyle, à cause des impuretés du minerai qui a servi à préparer l'azotate; on décante ou on filtre. La sensibilité de la liqueur est d'autant plus grande qu'elle renferme moins d'acétates, parce que ces sels retardent la précipitation en brun du sel d'uranium par le ferrocyanure de potassium, qui sert d'indicateur pour la fin de la précipitation du phosphate.

Les sels d'uranium étant chers, on prend soin de recueillir les résidus provenant des diverses opérations où l'on s'est servi du réactif; on dissout dans l'acide chlorhydrique les précipités mis de côté, qui sont du phosphate d'uranyle; on ajoute un excès de perchlorure de fer, puis de l'eau et une dissolution de carbonate de sodium cristallisé. L'acide phosphorique se trouve ainsi entièrement éliminé à l'état de phosphate basique de fer, que l'on sépare par filtration, tandis que l'oxyde d'uranyle est maintenu dissous par l'excès de carbonate. La liqueur sursaturée d'acide chlorhydrique, puis privée d'acide carbonique par l'ébullition, est précipitée par l'ammoniaque. L'hydrate, après lavage, peut être redissous dans l'acide azotique ou dans l'acide acétique; le réactif se trouve ainsi régénéré.

Chromate de plomb CrO^4Pb.

Le chromate de plomb est employé, à raison de ses propriétés oxydantes, pour la transformation, par voie sèche, de l'acide sulfureux en acide sulfurique quelquefois pour brûler les substances organiques; sa fusion au rouge le fait préférer à

l'oxyde de cuivre comme oxydant pour les matières qu'il est difficile de brûler complètement.

On le trouve facilement dans le commerce, en poudre lourde, d'un brun jaune sale. Pour le préparer, on précipite, par le chromate de potassium, une solution légèrement acétique d'acétate de plomb. Le chromate insoluble est lavé par décantation, puis sur un filtre, séché et chauffé jusqu'à commencement de fusion, coulé sur une plaque de fer polie et concassé dans un mortier de porcelaine pour être introduit, en fragments que l'on conserve, dans un flacon à large goulot, hermétiquement clos par un bouchon de verre. On peut se servir plusieurs fois du même réactif, en l'humectant d'acide azotique, desséchant et calcinant au rouge.

En chauffant au rouge une petite quantité de chromate de plomb, on s'assurera qu'il ne renferme pas de matières organiques en constatant qu'il ne se dégage pas d'anhydride carbonique.

Acétate de plomb $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$.

Employé surtout à la recherche des acides avec lesquels il fournit des composés, dont les propriétés sont souvent caractéristiques, l'acétate de plomb sert encore à absorber et à doser le gaz sulfhydrique (dosage du soufre dans les produits sidérurgiques).

Désigné souvent dans le commerce sous le nom de *sel de Saturne*, ce composé est préparé industriellement en dissolvant la litharge dans l'acide acétique ou exposant à l'air un mélange d'acide acétique et de plomb. On peut l'obtenir en traitant le sulfate de plomb (100 parties) par une solution concentrée et chaude d'acétate de baryum (84 parties). Soluble dans une partie et demie d'eau froide, il donne des cristaux transparents légèrement efflorescents.

Sa dissolution aqueuse, très légèrement acétique, doit être limpide et incolore; traitée par un excès de carbonate d'ammonium et filtrée, elle ne doit pas prendre de coloration bleue (cuivre); enfin elle doit être entièrement précipitée par

l'hydrogène sulfuré, la partie filtrée n'abandonnant aucun résidu fixe par évaporation et calcination.

Bichlorure de mercure $HgCl^2$.

Le bichlorure de mercure est, comme l'acétate de plomb, le réactif particulier de certains acides avec lesquels il donne des précipités caractéristiques (par exemple l'acide iodhydrique). Le protochlorure d'étain le réduit à l'état de protochlorure de mercure insoluble, dont la précipitation indique la présence de protosel d'étain. Les acides formique, tartrique, hypophosphoreux, phosphoreux, sulfureux et différentes matières organiques : sucre, gomme, etc., réagissent d'une façon analogue. Il peut y avoir réduction à l'état métallique dans certaines conditions de température ou de concentration. Boussingault a recommandé ce réactif pour l'attaque de la fonte en vue du dosage du carbone.

Le bichlorure de mercure est obtenu industriellement en distillant un mélange de 5 parties de sulfate mercurique, 5 parties de sel marin décrépité et 1 partie de bioxyde de manganèse, destiné à transformer en sulfate mercurique le sulfate mercureux que pourrait contenir le mélange. Celui-ci est introduit dans des matras de verre à fond plat, surmontés de pots en grès. On chauffe au bain de sable. Le bichlorure se sublime et se condense sur les parois froides; le résidu contient du sulfate de sodium avec un excès de chlorure de sodium et d'oxyde de manganèse.

$$SO^4Hg + 2NaCl = HgCl^2 + SO^4Na^2.$$

Pour obtenir le bichlorure complètement exempt de protochlorure, on dissout 10 parties de mercure dans 12,5 parties d'acide sulfurique à 66°B, on évapore; le résidu, formé de sulfate mercuroso-mercurique, est soumis à la distillation avec 9 parties de sel marin. (Fleck, *Bull. de la Soc. chim.*, 1867).

On prépare pour l'usage une solution à 6 p. 100.

Réactif de Nessler. — Le bichlorure de mercure peut servir à la préparation d'un réactif des sels ammoniacaux d'une très grande sensibilité, connu sous le nom de *réactif de Nessler.*

Dissoudre à chaud 10 grammes d'iodure de potassium et 3 grammes de bichlorure de mercure dans 200 centimètres cubes d'eau; ajouter goutte à goutte, après refroidissement, une solution de bichlorure de mercure saturée, jusqu'à formation d'un précipité rouge. Filtrer après vingt-quatre heures de repos, ajouter une solution de 35 grammes de soude pure dans 80 centimètres cubes d'eau; mélanger, ajouter 4 à 5 centimètres cubes de solution mercurique, maintenir quelques jours à l'obscurité et décanter le liquide clair. Conserver dans un flacon jaune, bouché à l'émeri et enduit de paraffine, de manière à être complètement à l'abri de l'air.

Il se forme lentement un dépôt au fond du flacon; il faut avoir soin de ne pas l'agiter, et, pour cela, puiser le liquide clair au moyen d'une pipette.

Avec ce réactif, de simples traces d'ammoniaque libre ou combinée produisent, suivant leur importance, un précipité brun rouge ou une coloration jaune, par suite de la formation d'iodure de mercure ammonium $AzHg^2I + H^2O$.

La formation du précipité est favorisée par la chaleur. Elle n'est pas gênée par la présence des chlorures et de divers oxysels alcalins; mais elle se trouve entravée par les cyanures et les sulfures alcalins. On a aussi remarqué qu'elle est plus lente et moins sensible dans un liquide contenant de l'acide carbonique libre ou des bicarbonates. Il ne faudrait pas employer le réactif dans une solution riche en sel ammoniacal, à cause de la solubilité du composé mercurique dans les sels ammoniacaux, qu'il faudrait alors décomposer d'avance par un excès de potasse ou de soude caustique; mais, comme il s'agit ordinairement de constater de très petites quantités de sel ammoniacal, il se trouve dans le réactif même un excès d'alcali, qui suffit amplement.

Azotate mercureux $(AzO^3)^2Hg^2 + 2H^2O$.

La solution du sel de protoxyde de mercure permet de précipiter, et, par suite, de caractériser et de doser un grand nombre d'acides, parmi lesquels nous citerons les hydracides et les acides phosphorique, chromique, tungstique, molybdique, vanadique, etc.

Il donne naissance à un dépôt métallique, en présence de divers corps oxydables, qui peuvent être ainsi reconnus (acide formique).

On l'obtient en faisant réagir à froid 3 parties d'acide azotique étendu (d = 1,20) sur 2 parties de mercure. Après vingt-quatre heures de contact, on sépare les cristaux formés et on les dissout, en les broyant dans de l'eau contenant 1/16 d'acide azotique. La solution, filtrée, est introduite dans une fiole de verre avec un peu de mercure métallique; c'est ainsi qu'on la conserve pour l'usage.

La dissolution d'azotate mercureux doit précipiter entièrement par addition d'acide chlorhydrique; après l'action de ce réactif, l'hydrogène sulfuré ne doit provoquer la formation d'aucun précipité. Tout au plus peut-on admettre l'existence d'un faible dépôt noir de bisulfure de mercure correspondant à quelques traces de sel mercurique.

Azotate d'argent AzO^3Ag.

L'azotate d'argent est un réactif très utile pour la recherche et le dosage d'un grand nombre d'acides, avec lesquels il fournit des sels insolubles, dont les propriétés sont souvent caractéristiques. Nous citerons entre autres les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique, sulfhydrique, dont les composés argentiques sont insolubles dans l'acide azotique étendu; les acides chromique et arsénique forment des sels d'argent de couleur caractéristique, solubles en liqueur acide, etc.

On trouve dans le commerce de l'azotate d'argent très pur.

On peut le préparer au laboratoire en dissolvant l'argent pur dans l'acide azotique pur; la liqueur concentrée abandonne par refroidissement des lamelles incolores. L'alliage monétaire (cuivre, argent) peut être également employé pour cette préparation. Les monnaies d'argent, traitées par l'acide azotique, donnent une liqueur colorée en bleu par le sel de cuivre ; on évapore à sec et on calcine le résidu jusqu'au rouge sombre; l'azotate d'argent fond sans se décomposer, l'azotate de cuivre donne des vapeurs rutilantes et de l'oxyde de cuivre insoluble ; on reprend par l'eau et, après filtration, on fait cristalliser par concentration.

La dissolution aqueuse d'azotate d'argent doit être parfaitement neutre et entièrement précipitable par l'acide chlorhydrique. Le liquide, séparé du chlorure d'argent, doit s'évaporer sans résidu, lorsqu'on le chauffe dans une capsule de porcelaine ou sur un verre de montre.

On dissout généralement, pour l'usage, une partie de sel dans 20 parties d'eau ; 10 centimètres cubes d'une pareille solution peuvent précipiter environ 100 milligrammes d'acide chlorhydrique.

Le chlorure d'argent provenant de différentes opérations est habituellement mis de côté pour servir à préparer de nouvelles quantités de réactif. Il suffit de chauffer au rouge blanc 100 grammes de chlorure avec 78 grammes de craie et 5 grammes de charbon. Il reste dans le creuset du chlorure de calcium et de l'argent métallique fondu. On peut également décomposer le chlorure d'argent par la potasse à l'ébullition ; il se forme de l'oxyde d'argent, que l'on réduit par addition de sucre ; on lave le métal et on le fond dans un creuset.

Chlorure cuivrique $CuCl^2 + 2H^2O$.

Le chlorure cuivrique a été recommandé par Berzélius comme dissolvant de la fonte, en vue de la détermination du carbone laissé dans le résidu. On emploie aujourd'hui pour

cet usage le chlorure double de cuivre et de potassium ou celui de cuivre et d'ammonium, dont l'action est plus rapide que celle du chorure simple.

On obtient le chlorure cuivrique en dissolvant l'oxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique ou le cuivre dans l'eau régale. La liqueur évaporée donne des cristaux verts déliquescents, que l'on doit conserver en flacon bien bouché.

Chlorure double de cuivre et d'ammonium $CuCl^2, 2(AzH^4Cl) + 2H^2O$

La dissolution aqueuse de ce sel, neutre ou acide, a été conseillée pour l'attaque des fers, fontes et aciers, en vue de préparer le dosage de divers éléments contenus dans ces métaux : carbone, soufre, phosphore, etc.

On prépare le chlorure double en dissolvant 107 parties de chlorure d'ammonium et 170 parties de chlorure de cuivre cristallisé dans une quantité suffisante d'eau chaude et faisant cristalliser.

On emploie une solution à 30 p. 100.

Chlorure double de cuivre et de potassium. $CuCl^2, 2(KCl) + 2H^2O$.

A la suite des travaux de Dudley et de Blair, on a substitué l'emploi du chlorure double de cuivre et de potassium à celui du sel d'ammonium, que ces savants ont montré contenir presque toujours des impuretés hydrocarbonées, faussant les résultats dans la détermination du carbone.

Le sel double potassique se prépare comme celui d'ammonium ; on emploie 149 parties de chlorure de potassium et 170 parties de chlorure cuivrique.

Sulfate de cuivre $SO^4Cu + 5H^2O$

La dissolution de sulfate de cuivre sert à faire reconnaître le fer métallique dans une roche ou une poudre ; à caractériser

les acides arsénieux, arsénique, ferrocyanhydrique ; à assurer, à l'état de mélange avec une solution de sulfate ferreux, la précipitation complète de l'acide iodhydrique sous forme de protoiodure. Elle a été utilisée par Berzélius et par Ullgren comme dissolvant de la fonte. Le sulfate de cuivre anhydre est employé pour absorber les vapeurs d'acide chlorhydrique et pour caractériser la présence de l'eau dans certains liquides organiques.

On l'obtient par l'action de l'acide sulfurique concentré sur les rognures ou planures de cuivre. Le résidu de la préparation du gaz sulfureux par le cuivre et l'acide sulfurique est du sulfate pur ; on le verse dans un excès d'eau, on chauffe, on filtre, on porte à l'ébullition avec quelques gouttes d'acide azotique, pour peroxyder le fer, et on concentre pour la cristallisation du sel.

Le sulfate anhydre s'obtient en chauffant vers 200° dans une capsule en porcelaine le sulfate hydraté. Lorsque le sel est devenu parfaitement blanc, on l'introduit, encore chaud, dans un flacon bouché à l'émeri.

La dissolution de sulfate de cuivre, après avoir été saturée d'hydrogène sulfuré, puis filtrée, ne doit plus renfermer de métal et, par conséquent, ne doit pas être colorée, si l'on y ajoute de l'ammoniaque ou du sulfure d'ammonium.

Chlorure de bismuth $BiCl^3$.

Le chlorure de bismuth en solution alcoolique est employé pour caractériser et doser le potassium, avec lequel il forme, en présence d'hyposulfite de sodium ou de calcium, un sel double, jaune, qui est précipité par l'alcool et se prête très bien au dosage volumétrique du potassium (Ad. Carnot).

On dissout, avec l'aide de la chaleur, 100 grammes de sousazotate de bismuth dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique, on concentre tant que la solution reste limpide et l'on étend à 1 litre avec de l'alcool absolu ; si, pendant l'addition de l'alcool, il se produit un trouble abondant, dû à

la précipitation d'un sous-sel, on le fait disparaître à l'aide de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Il reste souvent une petite quantité de chlorure de plomb insoluble qu'on doit éliminer par filtration ou par décantation. Le réactif est conservé pour l'usage dans un flacon bouché à l'émeri.

Le mélange à volumes égaux de la solution alcoolique de bismuth et de la solution d'hyposulfite à 20 p. 100 (page 438), étendu de 5 à 6 volumes d'alcool à 95°, constitue le réactif employé pour la précipitation de la potasse ; on ne doit faire le mélange qu'au moment même de s'en servir, parce qu'il se décompose très rapidement en passant du jaune clair au jaune brun et donnant ensuite un dépôt de sulfure de bismuth.

Protochlorure d'étain $SnCl^2 + 2H^2O$.

Le protochlorure d'étain est un agent réducteur très énergique. Sa dissolution réduit les sels de mercure et d'argent et en précipite le métal; elle ramène les sels ferriques à l'état de sels ferreux, décolore le permanganate de potassium, etc. Additionnée de quelques gouttes d'eau de chlore, elle produit dans les solutions d'or même les plus étendues un précipité complexe d'un rouge pourpre ou violacé ($SnO^3Au^2 + Sn^2O^3 + 4H^2O$).

On prépare le chlorure stanneux en chauffant dans un ballon de verre de l'acide chlorhydrique concentré avec un excès d'étain en grenailles. Lorsqu'il ne se dégage plus d'hydrogène, on étend de 4 volumes d'eau légèrement chlorhydrique, puis on filtre dans un flacon de verre, contenant de petits fragments d'étain métallique. La fermeture de ce flacon devra toujours être hermétique, pour éviter autant que possible l'oxydation du réactif.

La solution de chlorure d'étain ne doit pas brunir, lorsqu'on la chauffe avec un grand excès d'acide chlorhydrique concentré (arsenic); elle ne doit pas se troubler par addition d'acide sulfurique; elle fournira sous l'action de l'hydrogène sulfuré, un précipité brun foncé et, avec le bichlorure de mercure, un dépôt immédiat de protochlorure blanc.

Chlorure d'or $AuCl^3,HCl + 3H^2O$.

La dissolution de trichlorure d'or est réduite par les acides hyposulfureux, phosphoreux, arsénieux, sulfureux, oxalique et par le sulfate ferreux avec précipitation d'or métallique. Elle transforme les protochlorures en perchlorures, les protoxydes en peroxydes. On l'emploie surtout pour reconnaître le protosel d'étain (précipité ou simple coloration d'un rouge violacé intense); on s'en sert aussi pour démontrer la présence de matières organiques dans les eaux (coloration brune à l'ébullition).

Le chlorure d'or cristallisé, jaune, s'obtient en attaquant l'or par l'eau régale et soumettant la solution à une évaporation lente. Le chlorure anhydre, brun ($AuCl^3$), est préparé en chassant l'excès d'acide par la chaleur. On emploie le plus ordinairement une dissolution à 1 p. 100.

La solution de chlorure d'or ne doit pas contenir de cuivre; on le vérifiera par addition de ferrocyanure de potassium, qui ne devra produire ni dépôt ni coloration rouge brun. Si cet essai démontrait la présence du cuivre, il faudrait précipiter l'or seul par ébullition avec un excès de sulfate ferreux. Après lavage, l'or pur precipité sous forme de poudre d'un brun foncé serait traité par l'eau régale.

Chlorure de platine $PtCl^4,2HCl + 6H^2O$.

Le chlorure platinique ou acide chloroplatinique forme avec le chlorure de potassium et celui d'ammonium des sels doubles, $PtCl^4,2KCl$ et $PtCl^4,2AzH^4Cl$, très peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool; le sel de sodium correspondant est au contraire assez soluble. Cette propriété est mise à profit pour distinguer la potasse de la soude et pour réaliser la détermination quantitative de l'ammoniaque ou de la potasse. Le même réactif forme avec les chlorures de cæsium et de rubidium des chlorures doubles, insolubles

dans l'alcool, et de formules semblables : $PtCl^4, 2CsCl$ et $PtCl^4, 2RbCl$.

Le chlorure de platine se prépare en dissolvant le métal dans l'eau régale riche en acide chlorhydrique ; on évapore à siccité pour chasser l'excès d'acide, et on reprend par l'eau, le tout en observant les précautions qui vont être indiquées au sujet de la régénération du sel de platine.

On s'attache à recueillir et utiliser les résidus des opérations où l'on a employé le sel de platine.

Dans les liquides alcooliques provenant des lavages, on verse une solution saturée de chlorure de potassium en quantité suffisante pour la précipitation totale du platine. Après vingt-quatre heures de repos, on décante l'alcool surnageant; on ajoute au dépôt les précipités de chloroplatinate que l'on a mis à part, un peu d'alcool et une solution fortement alcaline de carbonate de sodium. On chauffe quelques heures en agitant fréquemment. Lorsque le noir de platine s'est complètement déposé, le liquide surnageant ne présentant plus qu'une très faible coloration jaune, qui est due à la présence d'un peu de matières organiques, on décante sur un filtre, puis on purifie le noir de platine en l'épuisant successivement par l'eau bouillante, par l'acide chlorhydrique étendu, enfin par l'acide chlorhydrique moyennement concentré et bouillant; on termine le lavage sur le filtre avec de l'eau chaude. On laisse sécher le noir à la température du laboratoire.

Dans un petit ballon, on chauffe à 80° environ 7 parties d'acide chlorhydrique étendu ($d = 1,20$) avec 1 partie de noir de platine et l'on ajoute 10 gouttes d'acide azotique concentré. Lorsque la réaction très vive est terminée, on introduit goutte à goutte de l'acide azotique, jusqu'à ce que tout le platine soit dissous.

Il ne faut pas employer plus de 1,5 partie d'acide azotique, pour éviter la formation d'une combinaison de chlorure de platine et de chlorure de nitrosyle $PtCl^4, Az^2O^2Cl^2$. Cette combinaison constitue d'ailleurs une poudre cristalline, jaune

orange, déliquescente, décomposable par l'eau avec formation d'acide azoteux,

$$PtCl^4, Az^2O^2Cl^2 + H^2O = PtCl^4 + 2HCl + Az^2O^3,$$

ce qui permet de la reconnaître facilement.

On filtre la solution de platine refroidie, en la recevant dans une capsule en porcelaine, on lave le filtre avec de l'eau et l'on concentre au bain-marie jusqu'à ce que le résidu puisse se solidifier par refroidissement. On ajoute 30 à 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, afin de décomposer l'acide azotique existant encore; on évapore de nouveau, on reprend le résidu par l'eau distillée, puis la solution est encore évaporée; on répète cette opération tant qu'il se dégage des vapeurs acides.

Finalement on dissout dans l'eau distillée le résidu exempt d'acide, on filtre, on étend avec une suffisante quantité d'eau pour obtenir 16 à 18 centimètres cubes par gramme de platine. La teneur de la solution est déterminée par l'évaporation de 5 centimètres cubes dans un creuset en porcelaine, calcination et pesée du résidu. On ajoute à la solution une quantité d'eau suffisante pour que 100 centimètres cubes renferment 5 grammes de platine.

La solution de platine, qui doit être jaune et non rougeâtre, abandonnera, par évaporation au bain-marie, un résidu entièrement soluble dans l'alcool absolu.

Chlorure double de sodium et de palladium $PdCl^2, 2NaCl$.

Le chlorure de palladium forme dans les solutions d'iodure ou d'acide iodhydrique, même très étendues, un précipité brun noir d'iodure de palladium, ce qui permet la détermination quantitative de l'iode et sa séparation d'avec le chlore et le brome.

Pour préparer le réactif, on dissout 5 parties de palladium dans une eau régale très chlorhydrique, en opérant comme dans le cas du platine; on ajoute, après dissolution complète, 6 parties de chlorure de sodium pur, on évapore plusieurs

fois au bain-marie avec de l'eau distillée et l'on dissout 1 partie de sel double dans 12 parties d'eau.

Dissolvants organiques.

Alcool $C^2H^6O = C^2H^5, OH$.

L'alcool est employé :

1° A séparer certaines combinaisons, qui y sont insolubles, d'autres combinaisons qui s'y dissolvent plus ou moins facilement, telles que le chloroplatinate de potassium d'avec le chloroplatinate de sodium, l'hyposulfite double de potassium et de bismuth, des composés similaires de sodium, ammonium, calcium, etc., le chlorure de strontium du chlorure de baryum.

2° A précipiter de leur solution aqueuse certains corps plus ou moins solubles : sulfate de calcium, de plomb, fluorhydrate de fluorure de potassium, etc.

3° A réduire quelques composés suroxydés : peroxyde de plomb, acide chromique, etc.

4° A caractériser la présence de certaines substances par la coloration qu'elles communiquent à sa flamme : potasse, soude, lithine, strontiane, acide borique, chlorure, bromure, iodure de cuivre.

5° A former certains éthers d'odeur caractéristique : éther acétique.

On emploie de l'alcool absolu, marquant 100° à l'alcoomètre Gay-Lussac et ayant une densité de 0,794; de l'alcool à 95° alcoométriques, présentant 0,816 de densité; enfin de l'alcool à 90° ou de densité égale à 0,834 environ.

L'alcool absolu se prépare en dissolvant dans deux parties d'alcool du commerce (à 96°) une partie de chlorure de calcium fondu. On laisse digérer deux ou trois jours et l'on distille avec précaution.

Les solutions étendues d'alcool s'obtiennent en additionnant d'eau distillée les solutions plus concentrées.

Le tableau ci-dessous donne les densités de différents

mélanges d'eau et d'alcool, pris à 15°, par rapport à l'eau placée dans les mêmes conditions de température.

ALCOOL p. 100 en volume.	DENSITÉ	ALCOOL p. 100 en volume.	DENSITÉ
50	0,9348	92	0,8278
55	0,9248	93	0,8242
60	0,9141	94	0,8206
65	0,9027	95	0,8168
70	0,8907	96	0,8128
75	0,8779	97	0,8086
80	0,8645	98	0,8042
85	0,8502	99	0,7996
90	0,8346	100	0,7947
91	0,8312		

Pour connaître la quantité d'eau y, qui, ajoutée à 100 parties d'alcool marquant v degrés alcoométriques et possédant par conséquent la densité D, donnera un alcool marquant v' et d'une densité D′, on appliquera la formule :

$$y = 100\left(D' \frac{v}{v'} - D\right).$$

Si nous possédons par exemple un alcool à 96°, dont la densité est par conséquent 0,8128, et que nous voulions obtenir de l'alcool à 90°, dont la densité sera 0,8346; à 100 centimètres cubes de notre alcool nous devrons ajouter une quantité d'eau donnée par la formule :

$$y = 100\left(0{,}8346 \times \frac{96}{90} - 0{,}8128\right) = 7^{cc},75.$$

L'alcool doit être entièrement volatil, ne développer aucune odeur empyreumatique, lorsqu'on le frotte entre les mains, n'avoir aucune action sur le papier de tournesol humide et brûler avec une flamme bleuâtre, à peine visible.

Éther $(C^2H^5)^2O$.

L'éther est employé pour reconnaître et séparer le brome et l'iode, bien que le chloroforme et le sulfure de carbone conviennent mieux à cette opération. Il sert encore à séparer le fer en solution chlorhydrique d'avec le cuivre, le nickel, le manganèse, etc. Chargé de vapeurs chlorhydriques il

permet la séparation des chlorures de nickel et de cobalt, de nickel et de fer, de cobalt et d'aluminium, etc. Enfin, il sert à la caractérisation de faibles quantités d'acide chromique au moyen de l'eau oxygénée. On l'ajoute à l'alcool pour diminuer le pouvoir dissolvant de ce dernier sur certaines substances et, en particulier, certains sels alcalins.

L'éther doit se volatiliser rapidement, sans résidu, même à la température ordinaire; il se dissout dans 12 parties d'eau environ, fournissant un liquide absolument neutre au tournesol. Sa densité est environ 0,723 à 15°.

Chloroforme $CHCl^3$, Sulfure de carbone CS^2.

Le chloroforme et le sulfure de carbone peuvent être avantageusement employés pour la recherche et la séparation de l'iode et du brome; le sulfure de carbone sert, en outre, à la purification des sulfures mêlés de soufre.

Le chloroforme, dont la densité est 1,49 à 15°, doit être très limpide; il n'aura pas la moindre réaction acide, ne troublera pas la dissolution d'azotate d'argent, se volatilisera rapidement et complètement à la température ordinaire. Agité avec deux parties d'eau, il devra conserver sensiblement son volume primitif.

Le sulfure de carbone ($d = 1,29$) doit être incolore, absolument neutre, sans action sur le carbonate de plomb; il doit se volatiliser complètement à la température ordinaire. Pour le purifier, on l'agite avec du mercure, puis on le distille au bain-marie, en évitant l'emploi de tubes et de bouchons en caoutchouc.

Il est très important de manipuler l'éther, le chloroforme et le sulfure de carbone loin de toute flamme et de tout foyer, où leurs vapeurs puissent se rendre; car ces vapeurs, se dégageant à basse température, se mêlent à l'air et forment avec lui des mélanges détonants, très dangereux au voisinage d'un corps en ignition quelconque.

DEUXIÈME PARTIE

GÉNÉRALITÉS SUR LES OPÉRATIONS DE L'ANALYSE QUANTITATIVE

CHAPITRE VIII

OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

§ 18.

CHOIX DE L'ÉCHANTILLON

Quelle que soit la méthode d'analyse ou d'essai que l'on se propose d'employer, il ne faut pas perdre de vue que l'exactitude des résultats n'a de véritable valeur, que si l'échantillon sur lequel on opère est convenablement choisi. Il y a donc là une première opération, qui doit être faite avec soin et qu'il faut, d'ailleurs, conduire différemment selon le but que l'on a en vue.

A) Analyses minéralogiques.

S'agit-il d'échantillons minéralogiques, de substances cristallisées ou cristallines, dont on veut connaître la composition

chimique? Il importe de les isoler, aussi complètement que possible, de toutes les matières étrangères, gangues ou minéraux divers qui peuvent y être mélangés d'une façon plus ou moins intime. Il faut procéder, pour cela, à un triage très soigné et quelquefois fort délicat, qui se commence à l'œil nu, mais qu'il faut souvent achever à la loupe ou même au microscope. Il importe, en effet, de vérifier, si l'on n'a pas laissé échapper des fragments de matières étrangères qui ne se révèlent que sous un grossissement suffisant, et, le cas échéant, de les enlever avec tout le soin et la patience nécessaires.

Triage à la main. — L'échantillon doit être alors réduit en très petites parcelles, que l'on étale sur un papier blanc, si l'on doit recueillir des minéraux colorés, ou au contraire sur un papier sombre, noir, bleu ou vert, s'il s'agit de minéraux de teinte claire; on fait le triage des grains à conserver, en opérant sous la loupe et touchant chaque grain avec une petite tige de bois, une allumette à bout arrondi, par exemple, que l'on a trempée dans un petit godet plein d'eau; on la plonge de nouveau dans l'eau, pour faire tomber le grain minéral dans le godet. Lorsqu'on a recueilli assez de cette sorte de sable ou de poudre, ce qui nécessite presque toujours un temps assez long, on décante l'eau et on sèche le résidu.

On lui fait subir un second examen sous le microscope et, de préférence, le microscope polarisant, qui souvent différencie mieux les espèces minérales transparentes par les colorations qu'il leur donne; après avoir fait sur la lamelle de verre une traînée de la poudre, on l'examine avec soin, en écartant à l'aide d'une pointe métallique fine tous les grains qui ne paraissent pas appartenir à l'espèce minérale que l'on veut analyser.

On peut abréger la première partie de ce triage en se servant du petit appareil décrit, en 1880, par Thoulet (1). Il con-

(1) *Bulletin de la Société minéralogique de France*, t. III, p. 100.

siste en deux petits flacons (fig. 67) reliés entre eux par un tube en caoutchouc et portant chacun une seconde tubulure, l'une que l'on met dans la bouche et par laquelle on aspire, l'autre munie d'un caoutchouc et d'un petit tube effilé, dont on promène l'extrémité sur le papier ou la lame de verre où le sable minéral a été répandu. Les fragments entraînés par la succion s'accumulent dans le premier flacon; on peut les soumettre à un second examen sur le porte-objet du microscope.

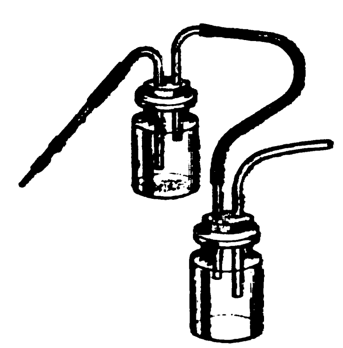


Fig. 67.

Triage par densité. — Dans certains cas, on mettra à profit de légères différences de densité pour séparer mécaniquement les uns des autres plusieurs minéraux intimement associés, comme ils le sont par exemple dans des roches composées; cela permet d'isoler une espèce minérale, dont on veut faire l'analyse, si elle est sensiblement plus dense ou moins dense que les autres espèces qui lui sont associées.

Dans ce but, on pulvérise la roche ou le minéral qui renferme des inclusions étrangères, jusqu'à n'avoir plus que des grains homogènes. Il faut, pour cela, que la poudre atteigne un certain degré de finesse. On introduit alors cette poudre dans un liquide dont la densité soit intermédiaire entre celle des minéraux à séparer, de telle sorte que les grains de l'espèce la plus lourde se rassemblent au fond, tandis que ceux de l'espèce la plus légère restent à la surface du liquide.

On dispose, à cet effet, de trois sortes de solutions, dont les densités peuvent varier, suivant leur degré de concentration. La première est une solution aqueuse de biiodure de mercure dans l'iodure de potassium, la seconde une solution aqueuse de tungstoborate de cadmium; la troisième est de l'iodure de méthylène.

La solution d'iodures se prépare en saturant à chaud et

jusqu'à refus de l'eau distillée, successivement avec de l'iodure de potassium et de l'iodure de mercure rouge cristallisé, on laisse déposer pendant un jour et on sépare les aiguilles cristallines incolores d'iodure double qu'abandonne la dissolution, ainsi que la petite quantité de protoiodure vert de mercure que pourrait renfermer le biiodure; on fait passer sur un filtre épais et on a un liquide bien limpide, très réfringent, dont la couleur est à peu près celle de l'huile d'olive, assez dense pour qu'un fragment de quartz hyalin flotte à sa surface. La densité de cette solution concentrée atteint facilement 2,77 à la température de 15 degrés (Thoulet); on a même pu l'obtenir avec une densité de 3,01 (Church) et même de 3,17 (Goldschmidt); mais pratiquement on ne doit pas compter sur plus de 2,90 (1).

Or un assez grand nombre de minéraux, notamment parmi les silicates qui entrent dans la constitution des roches, présentent un poids spécifique compris entre 2,50 et 3,50. La solution d'iodure permet d'en isoler quelques-uns; mais beaucoup sortent encore des limites qu'elle permet d'atteindre. C'est d'ailleurs un liquide vénéneux, ne devant être manié qu'avec précautions.

L'iodure de méthylène est un liquide neutre, qui n'est ni corrosif, ni vénéneux, dont la densité atteint 3,40, auquel on mêle de la benzine pour obtenir une densité moindre, convenant au but que l'on se propose. Il est très couramment employé aujourd'hui, comme liquide lourd, depuis que Friedel et Moissan en ont fait usage dans l'examen du fer météorique diamantifère de Canïon Diablo (*C. R.* janvier 1893).

En étudiant les borotungstates, D. Klein (2) a signalé celui

(1) L'emploi de cette solution pour la séparation des minéraux en vertu de leur densité a été proposé en février 1878 par Thoulet (*C. R. de l'Académie des sciences*, t. XX; — *Bulletin de la Société minéralogique de France*, t. II, p. 17; — *Annales de physique et de chimie*, t. XX, p. 364). Il était pratiqué à la même époque par Church en Angleterre (*Mineralogical Magazine*, 1877). Il a été depuis l'objet des recherches approfondies de Goldschmidt, à Stuttgard.

(2) Daniel Klein, ancien élève de l'École des mines de Paris, enlevé très jeune à la science, a fait connaître en 1881 les solutions lourdes de borotungstates

de cadmium comme le plus commode pour la séparation des minéraux, à raison de sa transparence en même temps que de sa densité. Sa solution saturée est d'un jaune clair, d'une densité égale à 3,30, un peu sirupeuse, comparable, à cet égard, à l'acide sulfurique du commerce. Elle est beaucoup moins vénéneuse que la solution d'iodures et n'est pas corrosive comme celle-ci; elle peut donc être maniée beaucoup plus aisément et elle permet de faire surnager des minéraux plus denses, comme les micas, la pennine, la tourmaline, l'amphibole, l'andalousite et même quelques pyroxènes.

On peut reculer encore la limite de la densité en faisant fondre dans leur eau de cristallisation des cristaux de borotungstates bien purifiés (1); on a alors, à la température de 80° environ, un liquide dont la densité peut atteindre 3,75 ou 3,80, sur lequel peuvent flotter les pyroxènes, le péridot, le sphène, la topaze, le disthène, la staurotide, la cimophane et aussi divers spinelles et les grenats grossulaires. On pourrait, dans ce but, employer l'appareil de Thoulet, dont il sera question plus loin, en l'enveloppant d'un manchon où l'eau serait chauffée vers 80 ou 90 degrés.

Pour des densités encore plus élevées, on peut faire usage d'un mélange de chlorures de plomb et de zinc, porté à la température de fusion, comme l'a proposé R. Bréon (2). La densité du chlorure de plomb liquide étant égale à 5 et celle du chlorure de zinc égale à 2,4, on peut obtenir des liquides de densités intermédiaires, en mélangeant en diverses proportions ces deux chlorures. La fusion peut d'ailleurs s'opérer, au-dessous du rouge sombre, dans des tubes à essai, sans que le verre soit fondu ou déformé. La poudre minérale à étudier est jetée par portions et brassée quelques instants dans les sels fondus; puis on laisse refroidir, on casse le tube et on retire un culot solide,

(*Société minéralogique de France*, t. IV, p. 152); les *Annales de physique et de chimie* (t. XXVIII) ont publié, en 1883, ses études sur les borotungstates.

(1) La composition des cristaux de borotungstate de cadmium, d'après Klein, répond à la formule :

$$9TuO^3.Bo^2O^3.2CdO + 18aq.$$

(2) Académie des sciences, 1880, t. 90, p. 626.



dont on sépare la portion inférieure et la portion supérieure ; par ébullition avec de l'eau pure, on dissout les sels et on isole par conséquent, soit les minéraux les plus lourds rassemblés au fond, soit les minéraux les moins denses réunis à la surface du bain liquide.

Ce mode de séparation par densités est assez facile à pratiquer et donne de bons résultats, pourvu que les minéraux soient anhydres et ne puissent pas être altérés dans le bain de chlorures à la température de fusion. Il peut s'appliquer non seulement à la plupart des minéraux précédents, mais aux grenats, au zircon, au rutile, au fer chromé, que l'on peut séparer du fer oxydulé, de la cassitérite, etc.

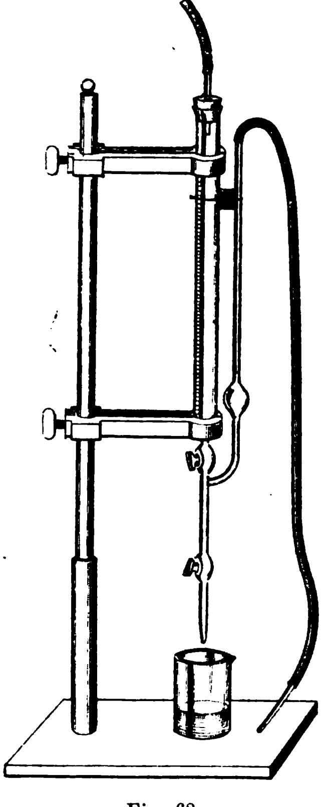


Fig 68.

Pour l'emploi des dissolutions lourdes, destinées à séparer des grains minéraux de densités différentes, on se sert avantageusement de l'appareil imaginé par Thoulet (1). Il consiste en un tube de verre, gradué en centimètres cubes, ayant environ 2 centimètres de diamètre et 30 centimètres de hauteur. Ce tube, tenu vertical par un support en bois (fig. 68), est rétréci à la base et se raccorde avec un tube plus petit portant deux robinets de verre. Au-dessous du premier s'embranche un second tube coudé, muni d'une boule et s'élevant à côté du tube gradué ; il se termine par un tube de caoutchouc, qui ne doit jamais être atteint par la dissolution d'iodures ou de borotungstates ; car son extrémité

(1) *Bulletin de la Société minéralogique de France*, 1879 t. II, p. 18.

est destinée à être portée aux lèvres. Au-dessous du second robinet, on place un verre ou une capsule pour recevoir le liquide seul ou avec la poudre minérale après triage. Le tube gradué est fermé par en haut au moyen d'un bouchon traversé par un petit tube ouvert aux deux bouts, qui porte un tuyau de caoutchouc.

L'opération se fait de la manière suivante : le tube gradué étant en partie rempli de la solution préparée à l'avance, on y laisse tomber 1 ou 2 grammes de la poudre minérale; on chasse les bulles d'air adhérentes, en mettant le tube supérieur en communication avec une trompe ou une machine pneumatique; en secouant légèrement et versant une nouvelle quantité de la solution par le haut du tube, on détermine les grains minéraux à prendre leur place au fond ou à la surface, suivant que leur poids spécifique est plus ou moins élevé que celui du liquide. Quand le classement est achevé, on tourne le robinet pour recueillir les grains les plus denses. On les lave bien avec de l'eau chaude, à plusieurs reprises, pour enlever toute trace de la solution.

Si la partie la plus légère, qui est restée à la surface du liquide, renferme encore plusieurs espèces minérales de densités inégales, on pourra les séparer en ajoutant dans le gros tube un peu d'eau distillée, que l'on mélangera bien avec le reste du liquide, en insufflant de l'air par le tube coudé latéral. Il faut avoir soin de faire ces additions d'eau par petites quantités à la fois et de bien mêler les liquides chaque fois, pour arriver à une densité uniforme comprise entre celles des espèces minérales à séparer. Dans le cas où l'on aurait légèrement dépassé le point, on pourrait revenir en arrière en ajoutant un peu de la solution saturée pour augmenter la densité du mélange.

Si l'on connaît la densité des espèces minérales, on pourra calculer approximativement la quantité d'eau à ajouter à la solution primitive de densité connue (D) et dont le volume (V) est également connu par la graduation de l'appareil. Appelant Δ la densité du mélange après addition d'un volume V'

d'eau de densité D' et supposant qu'il n'y ait pas de contraction, on a :

$$(V + V')\,\Delta = VD + V'D',$$

d'où, en supposant que D' = 1 :

$$\Delta = \frac{VD + V'}{V + V'} \qquad \text{et} \qquad V' = \frac{V(D - \Delta)}{\Delta - 1}.$$

Quant à la densité des espèces, elle peut être appréciée rapidement par un procédé simple, indiqué par Thoulet. On isole avec l'aide de la loupe un grain de chacun des minéraux contenus dans le mélange et on le place dans un tout petit tube de verre, ouvert à une extrémité et percé à l'autre d'un trou fin, au travers duquel le grain ne puisse pas tomber. On plonge ce petit tube dans une série de flacons renfermant des solutions de plus en plus étendues et de densités connues (en l'essuyant chaque fois pour ne pas modifier ces densités) ; il flotte dans les premières, il tombe au fond dans celle où l'on s'arrête; on peut attribuer au grain une densité intermédiaire, moyenne entre celles des deux dernières solutions essayées.

Lorsque la solution d'iodure ou de borotungstate a été étendue d'eau, on la ramène, par évaporation au bain-marie, à une densité suffisante. On peut aussi obtenir, par refroidissement, des cristaux que l'on fera dissoudre dans une solution un peu étendue de même origine, pour lui rendre la densité voulue.

Triage par l'électro-aimant. — Dans un certain nombre de cas, on peut opérer un triage entre les minéraux d'une roche ou entre les diverses parties d'un produit artificiel, tel qu'un laitier ou une scorie, au moyen d'un barreau aimanté ou d'un électro-aimant.

Le fer natif et le fer oxydulé parmi les minéraux naturels, la fonte, les battitures, les silicates ferreux les plus riches, parmi les produits d'usines, s'attachent à un barreau aimanté et peuvent être ainsi triés au milieu d'une poudre non attirable. Un électro-aimant peut enlever des grains de composés

ferreux, que le barreau aimanté ne fixerait pas ; on peut aller d'autant plus loin, c'est-à-dire jusqu'à des teneurs en fer d'autant plus faibles que le courant voltaïque possède une plus grande puissance (Fouqué). En employant deux ou trois éléments de pile Bunsen, on pourra trier, dans une roche pulvérisée, la hornblende, l'augite ou le péridot riches en fer ; pour d'autres minéraux plus pauvres, il faudra six ou huit éléments ou bien un appareil Gramme, mû par une machine Lenoir. On peut ainsi, en quelques instants, enlever tout le mica magnésien ferrugineux d'un granite. Mais il est à remarquer que ni la chlorite, malgré sa richesse en fer, ni le peroxyde de fer hydraté ne peuvent être triés de cette façon.

Triage par dissolution. — Dans un certain nombre de cas, on peut opérer la séparation de divers composés artificiels ou celle des divers éléments contenus dans une roche, en se servant de liquides capables de dissoudre une partie d'entre eux sans attaquer les autres. On arrive ainsi à faire une sorte d'*analyse immédiate*.

Nous ne donnerons ici que quelques exemples :

L'eau pure permet souvent de dissoudre certaines substances à l'exclusion des autres ; ainsi, en traitant par l'eau les produits des salines, on laissera insolubles certains composés et l'on aura en dissolution les sels de potassium, de sodium, de magnésium, de calcium... On pourra également dissoudre par l'eau seule le gypse contenu dans un calcaire préalablement pulvérisé.

L'acide azotique ou l'acide chlorhydrique étendu attaque aisément une roche calcaire et laisse insolubles diverses matières qu'elle pouvait renfermer; il peut être utile d'analyser séparément la partie soluble et la partie insoluble dans les acides. Une méthode analogue peut être appliquée à des roches silicatées : on pourra, par exemple, dissoudre le péridot et non le pyroxène d'un basalte par l'acide azotique faible.

L'acide fluorhydrique peut être employé d'une façon plus générale avec les silicates, en suivant la méthode de Fouqué,

à qui l'on doit des études approfondies sur les roches silicatées et, en particulier, sur les roches volcaniques. Nous ne saurions mieux faire que de reproduire le résumé donné par lui-même (1), de la série des opérations à effectuer :

« On pulvérise la roche, on dispose une certaine quantité d'acide fluorhydrique concentré et très pur dans une capsule de platine de $0^{m},08$ environ de diamètre et on y verse la poudre, assez doucement pour éviter un bouillonnement trop violent et susceptible de faire déborder le liquide, mais assez rapidement pour que la température s'élève et que le bouillonnement soit modéré. Ainsi on peut introduire environ 30 grammes de matière en cinq minutes. Pendant l'effervescence, on ne cesse de remuer le mélange avec une spatule en platine emmanchée.

« Quand l'acide a fini d'accomplir son action, les différents minéraux sont transformés en fluorures et fluosilicates, sauf les minéraux ferromagnésiens, qui sont généralement inattaqués. La silice et l'alumine forment une gelée épaisse. On fait alors couler un filet d'eau dans la capsule ; on écrase la gelée avec la spatule de platine, et, après quelques minutes de lavage, lorsque tout danger de contact avec l'acide fluorhydrique a disparu, on écrase le résidu avec le bout du doigt nu ou revêtu d'un doigtier en caoutchouc. La grande différence de densité entre la gelée et les minéraux inattaqués permet d'entraîner la première ; les seconds demeurent seuls au fond de la capsule et il ne reste plus alors qu'à sécher la poussière cristalline et à la recueillir.

« L'acide fluorhydrique attaque d'abord les matières amorphes, puis les feldspaths, puis le quartz cristallisé et, enfin, les silicates ferrugineux et le fer oxydulé. Les différents temps de l'attaque sont assez marqués pour qu'on puisse, dans beaucoup de cas, séparer ainsi les divers éléments d'une roche.

« On peut donc s'en servir utilement pour extraire le feldspath d'une roche riche en matière vitreuse. Il suffit pour cela

(1) Fouqué et Michel Lévy, *Minéralogie micrographique*, p. 116.

d'arrêter brusquement l'action de l'acide, en étendant d'eau, avant que les feldspaths aient été attaqués.

« Si, par exemple, on traite une ponce, mélange de matière amorphe et de minéraux cristallins, on attaque successivement la matière amorphe, les feldspaths, puis l'olivine, le fer oxydulé, l'amphibole, le pyroxène. Si l'on arrête l'opération après l'attaque des feldspaths, on peut avec un barreau aimanté séparer le fer oxydulé, avec l'acide azotique étendu dissoudre le péridot, et finalement il ne reste que du pyroxène. S'il existait, en outre, de l'amphibole dans la roche, ce minéral resterait avec le pyroxène, et il conviendrait d'appliquer alors le triage mécanique pour leur séparation mutuelle. Il en serait de même si on voulait recueillir le péridot. »

B) Analyses industrielles.

S'il s'agit de déterminer la composition moyenne d'un lingot de métal ou de matte, ou bien la richesse et, par suite, la valeur commerciale d'un minerai, c'est tout autrement qu'il faudra procéder. Le choix arbitraire d'un échantillon du minerai ou d'un fragment du métal ne donnerait, dans la plupart des cas, aucune garantie d'exactitude, et il ne faudrait pas s'étonner que des prises d'essais faites d'une semblable façon sur des tas de minerais ou sur des cargaisons de navires, présentassent à l'analyse de très grandes divergences.

Il importe, au contraire, pour que l'on puisse compter sur les résultats d'analyses bien faites, qu'elles aient été préparées par un choix judicieux et méthodique de la substance à analyser. Mais les précautions à prendre doivent varier suivant la nature de la substance; elles seront tout autres, par exemple, s'il s'agit de minerais en sable ou en morceaux, de scories, de mattes, de métaux, de sels solubles, d'engrais hétérogènes pulvérulents ou compacts, pâteux ou semi-liquides, etc.

Pour des minerais, on peut citer, comme un excellent exemple, la façon dont procèdent les usines fiscales de la Bohême, de la Saxe ou du Hartz, dans l'examen des minerais

très variés de cuivre, de plomb, d'argent, etc., qu'elles achètent aux mines du pays ou de l'étranger (1).

Les minerais sont apportés à l'usine et pesés, on les verse à la pelle dans le plateau d'une grande balance, jusqu'à ce qu'ils fassent équilibre à un poids de 100 kilogrammes, en poussant l'approximation plus ou moins loin selon la teneur du minerai; on détermine ensuite le poids du surplus. On forme ainsi des lots, qui peuvent aller jusqu'à 25, 50 et même 100 quintaux métriques, pour des teneurs assez faibles et des minerais qui paraissent assez homogènes.

En même temps on prépare la *prise d'essai*, en prélevant sur chacune des charges de la balance une petite quantité de matière (entre 125 et 250 grammes). Si le minerai est en sable ou schlich, on le prend avec une pelle à main ou une feuille de tôle pliée en demi-cylindre. S'il est en morceaux, on en prend quelques-uns à chaque pesée et on les casse au marteau; puis on verse les fragments ou le sable dans le vase, où l'on forme la prise d'essai.

Celle-ci est en général trop volumineuse et doit être réduite. A cet effet, on soumet tous les morceaux à un concassage sur la *table de réduction*, qui est une plaque de fonte avec rebords de trois côtés. Lorsque le minerai est à l'état de sable de grosseur comparable à celle de grains de millet, on en prend des échantillons en divers endroits avec la petite pelle à main. On a soin de traverser le tas chaque fois dans toute son épaisseur, ou bien on y creuse à l'avance plusieurs sillons jusqu'à la table, et on verse dans un auget toute la matière enlevée de ces sillons.

Dans le cas où il y aurait encore trop de matière, on ferait une nouvelle réduction du tas, en procédant de la même façon, et on arriverait ainsi à n'avoir pas plus de 4 à 5 kilogrammes de minerai.

On en prend 1 kilogramme environ, qu'on sèche et qu'on

(1) V. Balling, *Manuel pratique de l'essayeur*, traduit par Forthomme, 1881, p. 125; — A. Carnot, *Traitement métallurgique des minerais à Freyberg*, *Annales des mines*, 1864, p. 8.

réduit en poudre fine. On en fait ordinairement trois paquets dans des flacons que l'on ferme et cachète, et qui sont destinés à l'essayeur de l'usine, à l'essayeur des mines et à un essayeur arbitre, en cas de désaccord des deux premiers.

La *teneur en humidité* se détermine, non pas sur le minerai réduit en poudre fine, mais sur le minerai brut, tel qu'il est livré à l'usine, soit en schlich, soit en morceaux.

L'essai se fait le plus souvent sur 1 kilogramme de la matière. Après l'avoir pesée, on la porte au-dessus d'un feu de charbon, sur une pelle ou un plateau, où on la remue constamment, sans laisser la température dépasser 100 degrés. Lorsqu'il n'y a plus de vapeur d'eau dégagée et qu'on n'observe pas de variation entre deux pesées consécutives, on s'arrête et on inscrit le résultat. Le nombre de décagrammes trouvés pour la perte de poids exprime la teneur centésimale en humidité.

Les essais de laboratoire se faisant toujours sur l'échantillon moyen après dessiccation, il est facile de transformer les teneurs centésimales trouvées dans l'analyse du minerai sec en teneurs centésimales rapportées au minerai brut, en multipliant les premières par le rapport $\frac{100}{100 - \pi}$ (π exprimant la teneur centésimale en humidité).

Après avoir exposé la marche suivie dans les usines fiscales d'Autriche et d'Allemagne pour la préparation d'un échantillon moyen des minerais qu'elles reçoivent du dehors, nous indiquerons sommairement la façon dont on peut diriger l'opération dans des cas différents.

S'il s'agit d'une grande accumulation faite à l'avance de minerais, on pourra prendre des morceaux en différents points, à l'extérieur et à l'intérieur du tas, dans lequel on creusera un certain nombre de trous. Ou bien s'il est allongé, on pratiquera plusieurs tranchées, de manière à traverser le tas du haut en bas, et, pendant ce travail, on mettra de côté une pelletée sur cinq ou six. On formera ainsi un nouveau monceau, qui, s'il est encore trop considérable, sera mélangé et coupé lui-même par deux tranchées rectangulaires, dont les

déblais seront ensuite concassés sur une table de réduction.

Il est d'autant plus nécessaire de réduire le minerai en sable, avant de prélever l'échantillon moyen, que les minerais sont plus hétérogènes et plus riches ; les mêmes soins ne sont pas nécessaires avec les matières de faible valeur.

Lorsque l'on doit estimer plusieurs tas de minerais, il convient, en général, d'opérer de même sur chacun d'eux et de déterminer, pour chacun séparément, la quantité de minerai et sa teneur. Cependant, s'ils étaient de faibles dimensions, on pourrait établir leur teneur moyenne en prélevant sur les différents tas des quantités proportionnelles à leurs volumes respectifs, mélangeant le tout et continuant comme pour un tas unique.

Le choix des échantillons présente une certaine difficulté, quand il s'agit d'une livraison importante de minerais, et particulièrement dans le cas où l'expédition a lieu par chargements de navires, pesant depuis 400 jusqu'à 2.000 tonnes, comme cela se présente dans divers ports de commerce.

La meilleure méthode paraît être de procéder à la prise d'essai en même temps qu'au déchargement ; trois ou quatre fois par jour ou bien après le déchargement de chaque centaine de tonnes, les représentants des acheteurs et des vendeurs prennent, sur les brouettes ou les wagons, des morceaux gros et petits, qu'ils cassent et dont ils jettent des fragments dans un récipient spécial et bien fermé, afin d'éviter qu'on y puisse toucher et aussi que le poids puisse être modifié par perte ou absorption d'humidité. Lorsque le déchargement est terminé, on broie les morceaux et on mélange le sable obtenu ; on en prend une portion qu'on broie plus fin, qu'on mélange bien et qu'on enferme dans des boîtes en fer-blanc ou dans des flacons soigneusement cachetés.

Cette façon de choisir l'échantillon moyen est celle qui donne les résultats les plus sûrs ; elle est adoptée pour les cargaisons de phosphates et de minerais de cuivre, de zinc, de fer manganésifère et même de fer ordinaire ; les dépenses qu'elle nécessite sont, en réalité, peu de chose en comparaison des

écarts que peuvent entraîner, sur le prix d'une cargaison un peu importante, des différences de quelques centièmes sur la teneur des minerais.

Il est peut-être utile, vu l'importance de la question, d'exposer avec quelque détail la série des opérations prévues par un règlement bien fait.

Nous prendrons pour exemple le règlement en usage à Anvers, pour la réception des minerais de zinc. Ce règlement, préparé par la Société de la Vieille-Montagne (1), a été adopté depuis par tous les acheteurs et les vendeurs et se trouve aujourd'hui d'un usage général sur la place d'Anvers.

Le transport des minerais depuis la cale des navires jusque dans les bateaux ou dans les wagons se fait dans des paniers en jonc, garnis à l'intérieur de toile à voile; ils sont d'une contenance d'un tiers d'hectolitre, de manière à pouvoir recevoir 50 kilogrammes de minerai de zinc (poids adopté pour le pesage).

Le pesage se fait en présence du délégué du vendeur, de celui de l'acheteur et du représentant du navire. Ces trois personnes marquent contradictoirement le nombre de paniers pesés et surveillent particulièrement les opérations pour le compte de leur commettant.

Le pesage s'effectue au moyen d'une balance à fléau.

Le pesage de chaque panier est réglé de façon qu'il renferme exactement un poids net de 50 kilogrammes de minerai.

La quantité en plus est enlevée du panier ou, s'il manque du poids au panier, on complète en prenant du minerai sur un petit tas placé en réserve près de la balance.

Il n'est fait d'exception que pour les paniers qui doivent servir à l'échantillonnage; ceux-ci sont mis de côté, tels qu'ils sortent de la cale, pourvu qu'ils soient remplis et qu'ils renferment approximativement le poids de 50 kilogrammes, les différences, en plus ou en moins, sur ces paniers ne pouvant

(1) Imprimerie Léon de Thier, Liège. Règlement du 2 octobre 1867. Réimpression de janvier 1890.

être que peu importantes et devant probablement se compenser.

Le pesage se fait exactement entre deux fers, c'est-à-dire que les deux plateaux portant les poids et le minerai doivent se trouver en équilibre parfait; mais il est dû à la Vieille-Montagne, comme frais de pesage, cinq pour mille de bonification sur le poids brut constaté.

Le poids des paniers vides servant à chaque brigade n'étant pas uniforme, on les tare tous et l'on détermine le poids moyen, qui est ajouté sur le plateau de la balance où se trouve le poids de 50 kilogrammes.

La tare est constatée au commencement des heures de travail et chaque fois que la chose est jugée nécessaire, selon le plus ou moins d'humidité des minerais et selon le désir de l'un ou l'autre des délégués des trois parties.

Échantillonnage général. — L'échantillonnage se fait pendant le déchargement. On prélève, en général, 2 p. 100 du poids total de la cargaison, soit un panier sur cinquante (1).

Dans chaque série de 100 paniers, le marqueur de l'usine et celui du vendeur alternativement en désignent un au hasard, avant qu'il soit sorti de l'écoutille et sans qu'il y ait eu entente préalable.

Ce panier est immédiatement enlevé, sans passer par la balance, et son contenu est versé dans une caisse doublée en zinc, qui est, aussitôt après l'opération, fermée par deux cadenas; puis, la caisse est roulée à l'atelier de concassage, où elle est ouverte et où le minerai est soumis au travail du concasseur.

Les marqueurs doivent, afin d'éviter des contestations, être placés de telle façon que, tout en voyant la balance, ils ne puissent avoir vue dans la cale; ils ne peuvent non plus causer, ni faire de signes aux ouvriers placés, soit dans la cale, soit sur le pont.

(1) Dans le cas des blendes grillées, qui sont en sable et beaucoup plus homogènes que les minerais bruts, le prélèvement est seulement de 1 p. 100, soit un kilogramme sur un panier quelconque de chaque vingtaine, lorsqu'on met en wagon.

L'échantillon est concassé soigneusement sur une taque en fonte jusqu'à ce que les dimensions des plus gros morceaux ne dépassent pas la grosseur d'une noisette.

La masse, composée alors en grande partie de minerai en poudre, est mélangée à la pelle et étendue sur la taque, en une couche d'égale épaisseur. On donne à cette couche une forme carrée et l'on prélève au moyen d'une petite pelle à main, en opérant d'une manière uniforme, en sens croisé, une quantité approximative de 10 kilogrammes de minerai, qu'on porte sur la balance et qu'on ramène juste à 10 kilogrammes.

Les 40 kilogrammes restant sur la taque sont portés sur le wagon ou sur le bateau; quant aux 10 kilogrammes, ils sont concassés plus fin, en grains ne dépassant pas 5 millimètres; ils sont bien mélangés, puis soigneusement étendus en couche égale; ils sont ensuite divisés en deux parties.

La première, pesant 1 kilogramme, est prélevée sur toute la masse en suivant le système indiqué plus haut, puis déposée dans une petite caisse en zinc, pour servir à l'essai hygrométrique.

La seconde, composée des 9 kilogrammes restants, est déposée dans une grande caisse et doit servir à former les échantillons destinés aux analyses.

Échantillon pour l'humidité. — A la fin de la journée, le contenu de la petite caisse, où l'on a versé successivement 1 kilogramme de chacun des paniers pour l'essai hygrométrique, est parfaitement mélangé, puis étendu sur une taque; on en prélève 1 kilogramme, qui est broyé dans un mortier de fer et passé par un tamis de 1 millimètre d'ouverture; cet échantillon est enfermé dans une boîte en zinc et constitue l'échantillon destiné à constater l'humidité contenue dans la quantité totale de minerai déchargée pendant la journée hors d'un navire.

Cette opération se fait de la même manière pour chaque navire. Les boîtes sont étiquetées, puis placées dans une caisse à deux cadenas et ainsi portées au laboratoire de la Vieille-Montagne, où se font les essais hygrométriques.

La constatation de l'humidité se fait le soir même ou, au plus tard, le lendemain matin, par l'agent de la Vieille-Montagne, sous le contrôle et avec l'assistance du délégué du vendeur, ou bien, si le vendeur le désire, par les délégués des deux parties opérant contradictoirement et simultanément sur un double échantillon. Dans ce cas, si les résultats obtenus pour chacun d'eux ne diffèrent pas de plus de 0,2 p. 100, la moyenne représente l'humidité à consigner au procès-verbal de réception. En cas de différence plus grande que 0,2 p. 100, les essais doivent être recommencés, jusqu'à ce qu'il y ait concordance dans les limites indiquées.

Les essais hygrométriques se font comme suit :

Le contenu de chaque boîte est parfaitement mélangé, et, après l'avoir étendu en couche d'égale épaisseur, on en prend, au moyen d'une spatule, 100 grammes, qui sont placés dans une capsule tarée d'avance. La capsule est portée sur un bain de sable, chauffé par une lampe à alcool jusqu'à 100 degrés centigrades. Pour mesurer la température on se sert d'un thermomètre en verre, dont le réservoir plonge dans le minerai et au moyen duquel on remue celui-ci pour favoriser l'évaporation et obtenir une température uniforme dans la masse; il faut éviter lorsqu'on remue la masse, de faire tomber hors de la capsule aucune parcelle de minerai.

Arrivé à 100°, on éteint la lampe et on laisse refroidir jusqu'à ce que le thermomètre ne marque plus que 50°; on chauffe alors de nouveau jusqu'à 100°, puis on procède à la pesée.

Lorsqu'elle se fait à chaud, on porte immédiatement la capsule sur le plateau de la balance; la différence de poids constatée, moins $0^{gr},1$ représente l'humidité renfermée dans le minerai. La correction de $0^{gr},1$, que l'on déduit de la différence de poids correspond, suivant expérience faite, à l'erreur qui provient de l'action exercée sur un plateau de la balance par le courant d'air résultant de la température élevée de la capsule; on doit donc ajouter $0^{gr},1$ au poids de la pesée à chaud ou, ce qui revient au même, déduire $0^{gr},1$ de la *différence* de poids constatée.

Si l'on adopte la pesée à froid, on place la capsule, après l'avoir enlevée du bain de sable, au-dessus d'une soucoupe renfermant de l'acide sulfurique à 66 degrés Beaumé ; on recouvre le tout d'une cloche en cristal, reposant sur une plaque de verre dépoli enduite de suif; lorsque la capsule a repris la température du local, on l'enlève de dessous la cloche et on la porte sur la balance. La différence entre les pesées, avant et après la dessiccation, fait connaître la proportion d'humidité renfermée dans le minerai.

La proportion d'humidité constatée est appliquée à la quantité déchargée le même jour et, après le déchargement du navire entier, on fait la récapitulation de toutes les opérations journalières pour constituer ainsi l'humidité moyenne de tout le chargement.

Échantillon pour analyse. — On a vu plus haut que les 9 kilogrammes prélevés sur chaque panier désigné par les marqueurs étaient mis de côté dans une grande caisse pour servir à la composition des échantillons pour essais analytiques.

A la fin de la journée, le contenu de cette caisse est renversé sur une taque en fonte ; il est concassé et mélangé.

On prélève ensuite, toujours de la même façon qu'il a été dit plus haut, exactement un demi-kilogramme par panier entré dans l'atelier. Cette quantité de minerai est déposée dans une autre caisse, doublée en zinc et fermant au moyen de deux serrures (chaque partie garde une clef) ; on y ajoute chaque jour les prélèvements faits, d'après les mêmes règles, jusqu'à entier déchargement du navire, si toutefois le chargement de ce navire n'est pas supérieur à 300 tonnes.

Si le chargement du navire était de 300 à 500 tonnes, il serait divisé en deux parties à peu près égales, sur chacune desquelles il serait fait un prélèvement particulier et ces prélèvements seraient déposés dans deux caisses séparées. S'il était de 500 à 800 tonnes, il serait fait trois prélèvements séparés placés dans trois caisses; au-dessus de 800 tonnes, le chargement est divisé en quatre parties et l'on fait quatre échantillons placés dans autant de caisses.

Si le chargement d'un navire n'était pas composé de minerais de même qualité et de même provenance, il serait prélevé sur chaque espèce un échantillon distinct, et l'on devrait prendre sur chacune de ces espèces un, deux, trois ou quatre échantillons, proportionnellement au nombre de tonnes, ainsi qu'il a été dit plus haut.

Chaque caisse fait l'objet d'une opération distincte. On prend d'abord uniformément la moitié du contenu de la caisse ; cette moitié est concassée et on en prélève une quantité de 5 kilogrammes.

Ces 5 kilogrammes sont parfaitement pulvérisés dans un mortier de fer et entièrement passés au tamis de 1 millimètre ; on mélange la masse dans un plateau à rebords, en suivant toutes les prescriptions d'usage, pour arriver à une homogénéité complète, puis on en prend environ un tiers, qui est placé dans un plateau plus petit.

Ce tiers forme la prise d'essai définitive ; on le divise en quatre parts, qui constituent les échantillons officiels, dont deux sont remis à l'agent du vendeur et les deux autres à la Vieille-Montagne.

Chaque partie emploie un échantillon à son analyse particulière et conserve le second en cas d'analyse contradictoire.

Si les résultats des analyses faites en particulier nécessitent une analyse contradictoire, les deux échantillons sont réunis et entièrement mélangés par les chimistes, qui procèdent sur ce mélange aux essais analytiques.

Les flacons en boîtes, dans lesquels les quatre échantillons officiels sont renfermés, doivent être parfaitement étiquetés ; ils sont placés devant l'opérateur, qui les remplit aussi uniformément que possible, en ayant soin de vider alternativement dans chacun d'eux une cuiller également remplie de minerai.

La bande portant l'étiquette doit être fixée sur la boîte, de façon que l'on ne puisse ouvrir celle-ci sans déchirer la bande. On appose sur cette bande les cachets officiels des deux parties et ils servent à la maintenir en place.

L'étiquette écrite sur la bande mentionne :

1° Le nom du vendeur;
2° Le nom du navire;
3° Le nom du capitaine;
4° Le poids brut sur lequel l'échantillon a été prélevé;
5° L'humidité du minerai;
6° La date du procès-verbal de réception.

Les frais résultant du pesage, de la constatation de l'humidité et du prélèvement des prises d'essais pour analyses, opérations faites dans l'intérêt des deux parties, doivent être supportées en commun par elles; mais comme la Vieille-Montagne fait effectuer ces divers travaux dans ses locaux, par son personnel, et qu'elle fournit le matériel et les objets nécessaires, elle reçoit du vendeur, pour rentrer dans la quote-part qui incombe à ce dernier, une indemnité de 0 fr. 25, par tonne de minerai déchargé.

Matières pulvérulentes.

Les matières à examiner, lorsqu'elles sont pulvérulentes (minerais, sels, engrais, etc.), sont quelquefois expédiées dans des tonneaux ou dans des sacs. On prend alors des échantillons au moyen d'une sonde, qu'on fait pénétrer successivement par deux angles de chaque sac ou par deux trous percés avec une vrille dans le fond de chaque tonneau. On réunit tous les échantillons, on les mélange bien, et lorsqu'on juge que la matière est devenue tout à fait homogène, on en remplit un ou plusieurs flacons destinés aux essais.

Si la consistance de la matière ne permet pas de se servir de la sonde, on peut vider plusieurs sacs ou tonneaux, pris au hasard, sur une aire bien nettoyée à l'avance, mélanger les matières à la pelle, prendre en divers endroits des pelletées que l'on réunit en un tas plus petit. On mélange de nouveau, en concassant les morceaux solides ou triturant les substances pâteuses, de manière à rendre assez homogène pour que le contenu d'un flacon représente très approximativement la teneur moyenne du tas.

Au laboratoire, il faut encore écraser et triturer la matière, afin que les quelques grammes à soumettre à l'analyse aient bien la composition moyenne du flacon.

Il est plus facile d'arriver à cette moyenne, lorsqu'il s'agit de sels solubles dans l'eau ; car, dans ce cas, au lieu de se réduire à quelques grammes, on peut prendre 100 grammes, 500 grammes ou même davantage, dissoudre dans l'eau et étendre jusqu'à un volume déterminé. On mélange aisément ce liquide par agitation, et on en prend pour les expériences successives des volumes correspondant à 1 ou 2 grammes de matière. S'il y a un résidu, on peut le recueillir pour l'examiner à part.

Dans les usines métallurgiques, on a souvent besoin de connaître la composition moyenne des *laitiers*, des *scories*, des *mattes*, etc. Pour préparer un échantillon moyen, on met à part un fragment de la matière après chaque coulée, pendant un certain temps on concasse grossièrement, on mélange dans une auge et on prend une partie sur laquelle on poursuit la pulvérisation et le mélange, de façon à avoir une poudre homogène.

Métaux.

L'examen des *métaux* exige une tout autre façon d'opérer. Il faut, avant tout, nettoyer la surface du lingot à essayer et, au besoin, la limer à l'endroit où l'on veut prendre un échantillon. On peut quelquefois enlever un copeau de métal à l'aide d'un ciseau ou d'une gouge ; mais, en général, il vaut mieux pratiquer un trou au moyen d'un foret dans toute l'épaisseur du lingot. On se met ainsi à l'abri des inégalités de teneur qui peuvent exister entre la surface, le milieu et le fond dans des lingots de plomb d'œuvre, de cuivre argentifère, d'argent aurifère, etc. La même opération ayant été faite sur un nombre suffisant de lingots (et, au besoin, en plusieurs endroits du même lingot), on fond ensemble, sous du charbon, tous les échantillons obtenus par le foret ou la gouge, on remue le métal fondu et on le coule en plaques assez minces, dans

lesquelles ensuite on découpera des lanières étroites, qu'on mêlera et dont on pèsera la quantité convenable pour l'essai.

Une bonne méthode pour les métaux bien fusibles consiste à en *puiser* une certaine quantité dans le bain fondu et bien brassé, au moyen d'une cuiller en fer revêtue d'argile, et à la granuler dans l'eau ou à la couler dans une lingotière ; dans le premier cas, on mêlera les grains et on en prendra ce qu'il faut pour l'analyse ; dans le second, on pourra laminer et couper des lanières.

Pour le cuivre et l'argent, on a souvent recours à un procédé consistant à *plonger* dans le bain l'extrémité d'une tige de fer bien décapée, qu'on retire aussitôt avec une gaine de métal adhérente ou *éprouvette;* on juge, par l'aspect de cet échantillon et par l'examen de ses qualités physiques, si l'affinage ou le raffinage du cuivre est près d'être achevé.

L'examen de l'acier fondu se fait quelquefois, au cours du travail même, sur des échantillons prélevés de la même façon et de préférence sur de petits lingots préparés en prenant dans une cuiller un peu de métal fondu et versant dans une lingotière ; on le soumet à des essais physiques et plus rarement à des essais chimiques pour éclairer la fabrication. Lorsqu'il s'agit au contraire de la livraison par une usine de fer, d'acier ou de fonte, l'échantillonnage se fait sur un certain nombre de pièces prises au hasard, sur lesquelles on prélève des copeaux au moyen de machines à percer ou à raboter ; on peut alors soumettre cet échantillon moyen à une analyse chimique complète.

On voit, par tous ces exemples, combien peuvent varier les procédés d'échantillonnage et quelles précautions il faut prendre pour obtenir la composition moyenne de la matière à examiner.

---

§ 19.

PULVÉRISATION

L'attaque par les dissolvants de la voie humide ou par les agents de la voie sèche doit être presque toujours précédée d'une opération mécanique destinée à réduire la matière en poudre fine ; il est quelquefois nécessaire de l'amener à l'état de poussière presque impalpable pour que l'attaque puisse être complète et ne soit pas trop lente.

Broyage. — Pour beaucoup de substances, notamment de celles qui sont employées par l'industrie et dont on veut obtenir la composition moyenne, il suffit d'un broyage grossier, qui sert en même temps à obtenir une poudre à peu près homogène.

Les morceaux à essayer sont d'abord concassés au moyen d'un marteau d'acier sur une enclume également en acier, que l'on a soin de tenir très propre. On mélange bien le sable ainsi obtenu et on en prend une partie, qu'on achève de réduire en poudre, soit sur le même appareil, soit avec un pilon de fonte ou d'acier dans un mortier de fonte.

Si l'on a affaire à des corps peu durs, à des sels par exemple ou des argiles, on peut se servir de mortiers et de pilons en porcelaine.

Lorsque la substance est très dure et que l'on n'en a qu'une petite quantité, on cherche à éviter les pertes en enveloppant d'abord les morceaux dans plusieurs doubles de papier avant de les frapper sur l'enclume, puis on les réduit en poudre dans le mortier en acier, dit mortier d'Abich, décrit antérieurement (page 31). On n'arrive ainsi qu'à former une poudre gros-

sière, qu'il faut achever d'écraser dans un mortier d'agate. Pour quelques minéraux très durs et difficiles à pulvériser, on rend l'opération moins pénible en les *étonnant*, c'est-à-dire en commençant par les chauffer jusqu'au rouge vif, puis en les jetant brusquement dans l'eau froide et, parfois, en les chauffant de nouveau. Leur résistance devient en général beaucoup moindre après cette opération. On y a recours pour quelques minéraux exceptionnellement durs et qui n'éprouvent aucune perte au feu (zircon, etc.).

Porphyrisation. — La poudre grossière obtenue par le premier broyage sur l'enclume ou dans le mortier d'acier doit être, en général, reprise par petites portions à la fois et amenée à un état d'extrême ténuité dans un mortier en agate, bien exempt de fentes et de trous; on se sert d'un pilon d'agate, qu'on emmanche quelquefois dans un morceau de bois ou de liège pour le tenir plus aisément dans la main. On opère ainsi ce qu'on appelle la *porphyrisation*, qui devra être poussée très loin pour les minéraux les plus résistants. Il faut arriver à ne plus sentir aucun grincement, en écrasant un peu de la matière entre le mortier et le plat de l'ongle du pouce.

On s'assure aussi du degré de finesse de la matière en la jetant sur un tamis de soie ou sur un morceau de toile fine, à demi tendue sur un verre ou une boîte, et donnant de petits chocs pour faire passer la poudre au travers de la toile; ce qui reste au-dessus doit être de nouveau porphyrisé avec une autre portion de la matière.

Il faut, surtout si l'on a affaire à un mélange de minéraux, faire passer la totalité de la matière à travers le tamis; car si l'on se bornait à prendre pour l'analyse les premières portions qui auraient traversé, elles contiendraient probablement une trop forte proportion du minéral le plus facile à réduire en poudre fine et une proportion moindre des autres, qui seraient plus durs ou plus élastiques.

Le broyage s'achève quelquefois avec de l'eau ajoutée de manière à former une bouillie. Dans ce cas, on remplace sou-

vent, pour aller plus vite, le mortier et le pilon par une plaque d'agate ou de silex et par une molette de même matière, qu'on promène sur la plaque jusqu'à ce qu'on n'entende plus aucun grincement. On recueille alors la matière dans une capsule, en lavant le mortier ou la plaque avec une fiole à jet; on évapore l'eau et on mélange bien, avec un pilon, toute la matière sèche pour y faire la prise d'essai.

Lévigation. — On peut aussi, dans certains cas, procéder par *lévigation* en jetant dans l'eau pure la matière broyée, agitant bien, puis laissant reposer pendant un temps variable, depuis une demi-minute jusqu'à 2 minutes environ, et décantant le liquide trouble, qu'on sépare ainsi du dépôt, formé de parties plus grossières. Il ne faudrait pas se contenter de prendre pour l'analyse la partie décantée; car, ainsi que nous l'avons fait observer pour la porphyrisation, on aurait souvent ainsi une matière de composition plus ou moins différente de la matière primitive; mais il faut reprendre le dépôt et le broyer de nouveau, pour faire une seconde lévigation, et ainsi jusqu'à ce que la totalité de la matière soit restée en suspension dans l'eau. On laisse alors reposer plusieurs heures, on décante l'eau devenue claire et on sèche la poudre fine, qui s'est déposée, pour y prendre l'échantillon à analyser.

Observons que la lévigation ne doit être employée que dans le cas de substances que l'on sait être bien réellement insolubles, même à l'état de poudre. Beaucoup de substances qui passent pour insolubles dans les conditions ordinaires sont au contraire sensiblement attaquées après porphyrisation ou pendant le broyage à l'eau. Pelouze a constaté que l'eau dissout rapidement, même à froid, 2 ou 3 p. 100 d'un verre bien porphyrisé. (*C. R.*, t. XLIII, p. 117.) Daubrée a signalé également la disparition d'une portion fort appréciable d'alcali et aussi d'un peu de silice et d'alumine dans la trituration sous l'eau des roches feldspathiques. (*Géologie expérimentale*, p. 271.)

Il y a là un fait assez général, et on doit souvent craindre une modification de la composition chimique de la matière à

analyser par l'effet du broyage et de la lévigation, qui fait disparaître les parties solubles. Aussi n'a-t-on que rarement recours à ce moyen et préfère-t-on le plus souvent prendre le temps et la peine nécessaires pour porphyriser et tamiser les matières à sec.

---

§ 20.

DESSICCATION

La plupart des matières que l'on peut avoir à analyser renferment une certaine quantité d'humidité ou d'eau hygrométrique, les unes parce qu'elles ont été mouillées, les autres simplement parce qu'elles ont pris de l'humidité à l'air atmosphérique. La proportion d'eau est variable avec la nature de la matière, avec la finesse de la poudre, avec l'état hygrométrique de l'atmosphère. On trouverait donc des résultats variables et difficiles à comparer entre eux, si l'on ne prenait pas la précaution de se débarrasser de l'humidité contenue dans l'échantillon, de manière à le ramener à un état bien caractérisé.

On y parvient très aisément lorsque la substance n'est pas altérable à température élevée et ne contient pas d'autre eau que l'eau hygrométrique. Il suffit alors de la chauffer au rouge sombre dans un creuset de platine ou de porcelaine, qu'on place dans un moufle ou sur une lampe à alcool ou à gaz, jusqu'à ce qu'on soit sûr d'avoir expulsé l'eau. On retire du feu et, quand le creuset n'est plus trop chaud, on le place dans un *dessiccateur*, où on le laisse refroidir complètement avant de procéder à la pesée.

Dessiccateurs.

Le *dessiccateur* se compose d'un vase en verre (fig. 69), sur les bords duquel s'applique un disque en verre dépoli et dressé ; les bords sont rodés et enduits de suif, de manière à intercepter complètement le passage de l'air. Le creuset se place sur un petit triangle de platine dont les extrémités sont appuyées sur les bords d'un vase cylindrique contenant soit de l'acide sulfurique concentré, soit de la chaux vive, de la potasse fondue ou du chlorure de calcium, destiné à maintenir bien sec l'air confiné dans l'appareil.

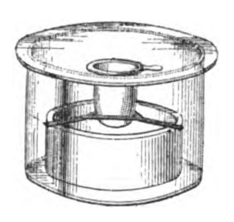


Fig. 69.

On peut donner au dessiccateur une autre forme, qui le rend facile à transporter avec le creuset ou la capsule, depuis l'endroit où l'on a fait la calcination jusqu'à la balance où doit s'effectuer la pesée. Cette forme est représentée par la figure 70.

Le corps desséchant est placé dans le vase inférieur à parois épaisses ; sur ses bords se pose le triangle de platine qui porte le creuset ; il est recouvert d'un second vase retourné, dont le bord libre repose sur la face horizontale du premier ; la jonction est garnie de suif. La hauteur est suffisante pour le creuset (6 à 7 centimètres pour chaque boîte), le diamètre assez petit pour qu'on puisse tenir aisément dans la main la boîte inférieure (10 à 12 centimètres).

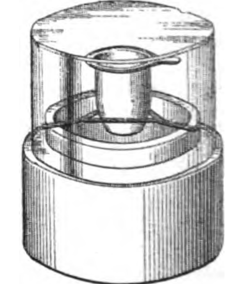
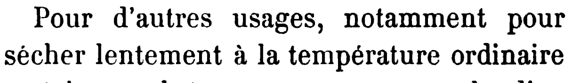


Fig. 70.



Pour d'autres usages, notamment pour sécher lentement à la température ordinaire certaines substances, comme nous le dirons tout à l'heure, on fait des dessiccateurs de plus grandes dimensions, capables de recevoir un certain nombre d'échantillons à la fois. Le triangle est alors remplacé par un disque en tôle percé de trous, de plus grand diamètre que le vase plat à acide

sulfurique et reposant sur les bords de ce vase, ou par deux disques étagés, portés par trois pieds vissés au-dessus du vase desséchant. Le tout est recouvert d'une cloche dont les bords dressés et rodés s'appliquent exactement sur une glace également rodée ; l'étanchéité du joint est obtenue par un peu de suif ou de vaseline. Sur les trous de la tôle, on posera soit les creusets ou les capsules, soit les verres de montre contenant les substances à dessécher.

On peut aussi recommander comme un instrument commode pour les recherches de chimie agricole ou industrielle le *disque dessiccateur*, imaginé par R. Frésénius. Il consiste en un disque en fonte de $0^m,210$ de diamètre et $0^m,037$ d'épaisseur, pesant 8 kilogrammes, posé sur trois pieds en fer et chauffé en dessous par un brûleur de Bunsen (fig. 71). Dans le disque sont creusées six cavités cylindriques portant chacune un numéro et dans lesquelles se placent de petits poêlons en laiton, sur les manches desquels sont inscrits les numéros correspondants. L'une des cavités est remplie de limaille de cuivre ou de laiton entourant un thermomètre, dont la boule plonge jusqu'au fond et qui est maintenu par une tige rigide ; les cinq autres reçoivent les essais à dessécher. Le disque s'échauffe assez régulièrement, grâce à sa masse considérable, et peut être assez bien maintenu à la température que l'on juge convenable.

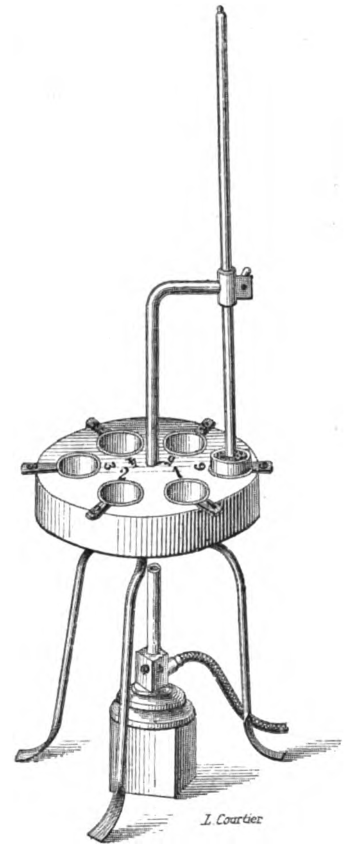


Fig. 71.

La dessiccation exige des précautions particulières, lorsque la substance renferme, en outre de l'eau hygrométrique ou

humidité empruntée à l'air, soit de l'*eau de constitution*, soit de l'*eau de cristallisation*, ou bien lorsqu'elle peut éprouver sous l'action de la chaleur quelque autre changement de composition, tel qu'une perte d'éléments volatils, une oxydation, etc. Il faut, dans chaque cas, tenir compte de ces phénomènes possibles, d'après la nature du corps que l'on examine.

Nous verrons plus tard comment on détermine, au besoin, la proportion de l'eau contenue sous ces différents états; nous n'avons à nous occuper en ce moment que des procédés employés pour l'éliminer d'une façon plus ou moins complète et amener l'échantillon à un état bien défini, que l'on puisse reproduire à volonté.

Étuves.

On se sert le plus souvent des *étuves* que l'on amène à une température constante par différents procédés de chauffage et de régularisation.

L'*étuve à eau* ou *étuve de Gay-Lussac* est une boite rectangu-

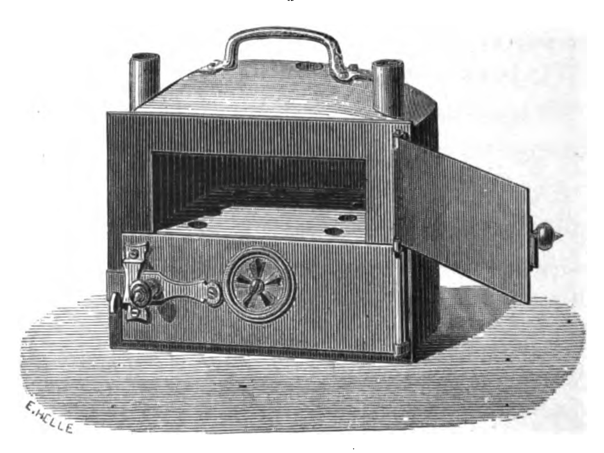


Fig. 72.

laire (fig. 72) en tôle de cuivre, dont cinq parois sont à double enveloppe; la sixième est fermée par une porte ou par deux portes superposées et percées d'ouvertures assez petites, mais permettant à l'air de se renouveler. Une tablette percée

de trous est disposée vers le milieu de la hauteur, devant le joint des deux portes.

L'intervalle entre les doubles parois est rempli d'eau jusqu'aux 2/3 environ de la hauteur de la boîte, et cette eau est chauffée sur un foyer ou sur une lampe à huile ou à gaz. Les vapeurs s'échappent par un ou deux petits tubes traversant le couvercle de la boîte. Si l'on maintient l'eau à l'ébullition, l'air intérieur est lui-même porté à près de 100°, ainsi que les substances placées dans l'étuve. La température de l'air est donnée par un thermomètre pénétrant dans la chambre intérieure de l'étuve.

On peut fixer la température à une limite déterminée au-dessous de 100 degrés, au moyen d'un *régulateur* agissant sur la flamme qui chauffe l'étuve. Nous y reviendrons dans un instant.

Par le même moyen, on peut également obtenir une température constante, égale ou supérieure à 100°, en remplaçant l'eau par l'*huile* ou par la *glycérine*, et l'on a même ainsi l'avantage de n'avoir pas à remplacer l'eau évaporée par l'ébullition. Mais il faut que les pièces de l'étuve soient assemblées et la soudure forte, si l'on veut pouvoir chauffer jusqu'à une température élevée.



Fig. 73.

Si l'on se sert de l'étuve à eau proprement dite, il faut y renouveler l'eau fréquemment ou l'entretenir à un niveau constant. On arrive aisément à ce résultat par un dispositif tel que ceux qui sont ordinairement employés pour le bain-marie, ou, de préférence, celui qui a été recommandé par Jungfleisch (1). L'eau d'alimentation fournie par un tuyau à robinet arrive dans un tube large, divisé par une cloison en deux compartiments, qui communiquent, l'un par un tube étroit avec la partie inférieure de l'étuve, l'autre avec un tuyau d'écoulement.

(1) *Manipulations de chimie*, p. 87.

On emploie très fréquemment aujourd'hui les ***étuves à gaz*** ou ***étuves à air chaud.***

Ce sont quelquefois de simples boîtes (fig. 73) en tôle de cuivre, soudée au laiton, que l'on chauffe par la face inférieure au moyen d'un bec de gaz et que l'on enveloppe sur les

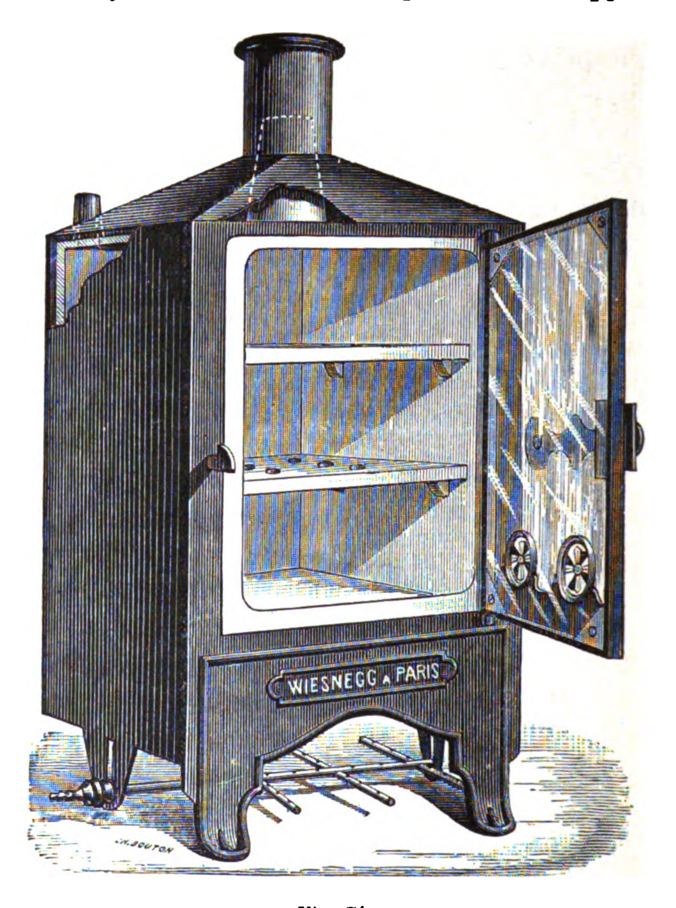


Fig. 74.

faces latérales de feuilles de carton ou d'amiante, pour diminuer le refroidissement; on y place un casier en fils métalliques pour porter les vases de platine ou de verre, où l'on a déposé les échantillons à dessécher; une porte s'ouvre sur l'une des grandes faces; un thermomètre est suspendu au

milieu de la caisse par un bouchon fixé dans une ouverture pratiquée sur la face supérieure.

L'étuve à double enveloppe de Wiesnegg (fig. 74) présente une bien meilleure disposition; son emploi s'est généralisé depuis quelques années dans les laboratoires. Elle est construite extérieurement en tôle et fonte; l'enveloppe intérieure est en fonte ou tôle émaillée ou en faïence, pour éviter la rouille, qui pourrait atteindre et souiller les matières à dessécher. Deux plateaux en fonte émaillée percés de trous sont étagés dans l'étuve. La face antérieure est fermée par une glace avec ouverture, que l'on peut obturer à volonté, pour le renouvellement de l'air. Le chauffage est effectué par une série de petites flammes de gaz, dont les produits de la combustion circulent entre les deux enveloppes et se rendent à la cheminée. Un thermomètre installé dans un angle de la chambre intérieure fait connaître la température de cette chambre.

Régulateurs.

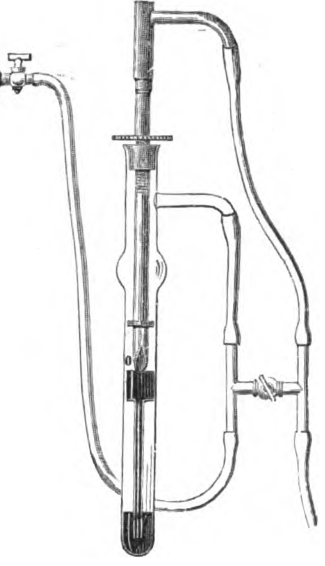


Fig. 75.

La température obtenue dans les étuves est assez uniforme, lorsque le débit du gaz qui sert au chauffage est lui-même assez régulier; mais il arrive souvent, même dans les villes munies d'une distribution de gaz, que la pression varie dans les conduites, et par conséquent qu'il se produise aussi des variations dans la chaleur fournie par les mêmes becs. Pour différentes opérations, il importe que la température se maintienne très uniforme ou que ses écarts extrêmes soient exactement limités. On a recours, pour cela, aux *régulateurs de température*, dont plusieurs modèles rendent de bons services.

Le premier en date est celui qui a été inventé par Bunsen et

qui, fondé sur la dilatation d'un petit volume d'air enfermé sous du mercure (fig. 75), possède une grande sensibilité, mais aussi une grande fragilité; en outre la surface du mercure s'altère rapidement au contact du gaz d'éclairage, qui est presque toujours un peu sulfuré et qui y laisse des poussières.

Le *régulateur de Raulin* est construit solidement en fer; il a un second avantage, c'est qu'on peut facilement le régler à différentes températures fort écartées les unes des autres. Il est fondé sur la dilatation du mercure seul; mais il est encore un peu sujet aux altérations par le gaz.

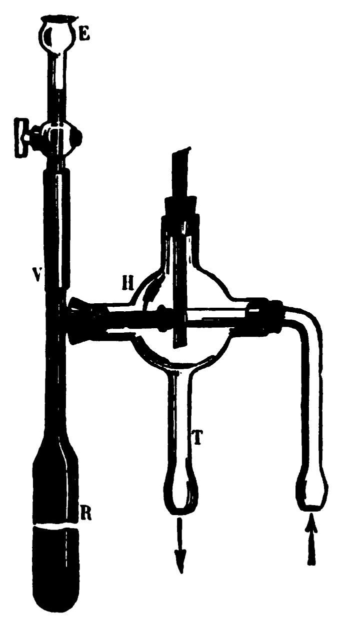


Fig. 76.

Tout contact du mercure avec le gaz a été évité dans le *régulateur de Th. Schlœsing* : il est formé (fig. 76) d'un réservoir en verre assez grand R, surmonté d'un tube à deux branches, l'une verticale V. servant à l'introduction ou à la sortie du mercure, l'autre horizontale avec extrémité légèrement évasée et bordée à la lampe, de manière à recevoir une membrane de caoutchouc, tendue au moyen d'un cordonnet de soie.

La branche verticale porte une douille avec robinet de verre et se termine par un petit entonnoir E, par où le mercure a été introduit. Si l'on chauffe progressivement le réservoir thermométrique, une partie du mercure se rend dans l'entonnoir à travers le robinet ouvert; mais si, à une température déterminée, on vient à fermer le robinet, la dilatation du mercure ne peut plus se faire qu'en repoussant la membrane de caoutchouc, qui prend une convexité de plus en plus grande. C'est précisément cette déformation qu'on utilise pour régler le débit du gaz, en plaçant devant la membrane de caoutchouc une

lame métallique flexible, suspendue devant l'orifice du tube d'arrivée du gaz.

Les deux tubes et la lame métallique sont fixés par des bouchons dans les deux branches latérales et la branche supérieure d'un petit ballon de verre H à quatre tubulures. La quatrième T sert à la sortie du gaz, qui se rend à l'appareil de chauffage.

Le gaz passe librement lorsque la membrane de caoutchouc n'est pas déformée; à mesure qu'elle devient plus convexe sous la pression du mercure, elle repousse la lame flexible et celle-ci ferme de plus en plus l'orifice du tube à gaz. Le passage du gaz serait même complétement intercepté, si l'on n'avait eu soin de ménager au bout du tube une petite encoche, afin de laisser toujours passer assez de gaz pour éviter l'extinction du brûleur. Le débit de gaz diminuant, la température s'abaisse dans l'enceinte chauffée, où est plongé le réservoir thermométrique; dès lors le mercure se contracte et la lame revient à sa position première, en livrant passage à une plus grande quantité de gaz. L'équilibre s'établit assez rapidement et la température se trouve fixée très près du point où elle était lorsqu'on a fermé le robinet de verre.

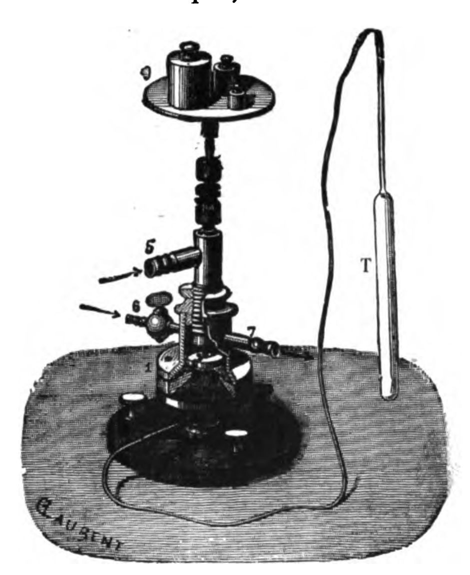


Fig. 77.

Quand on laisse l'étuve se refroidir, il ne faut pas négliger de rouvrir ce robinet; car, à défaut de cette précaution, l'appareil étant fermé de toutes parts, la contraction du mercure amènerait la distension et probablement la rupture de la membrane de caoutchouc.

Cet appareil donne de très bons résultats pour les températures modérées; lorsqu'on veut pouvoir dépasser le point d'ébullition du mercure, il faut avoir recours au ***régulateur de d'Arsonval***, auquel Wiesnegg a donné différentes formes.

La dilatation s'exerce sur l'air contenu dans un réservoir thermométrique T (fig. 77), qu'on place dans l'enceinte chauffée et dont le tube fin est relié à un tube très fin et flexible en cuivre, aboutissant à une boîte métallique de faible capacité. Les parois en sont rigides, sauf une double membrane de caoutchouc, tendue à la partie supérieure, avec interposition d'une mince couche de glycérine qui rend cette membrane imperméable.

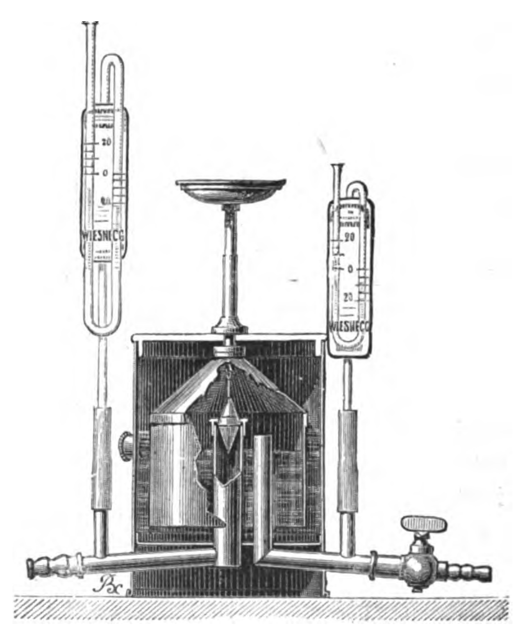


Fig. 78.

L'air du réservoir, dilaté par la chaleur, vient presser sur la membrane flexible, qui, en soulevant une soupape, découvre l'orifice d'arrivée du gaz. Cette soupape porte une tige et un plateau, sur lequel on met des poids. En le chargeant davantage, on augmente la pression nécessaire pour le soulever et, par conséquent, la température que doit atteindre l'air du réservoir.

Il faudrait des tâtonnements un peu longs pour régler la charge en vue d'une température déterminée; on atténue cet inconvénient en se servant d'un manomètre à mercure mis en communication avec le réservoir de l'appareil thermométrique. On dresse une table des températures et des pressions corres-

pondantes du manomètre ; puis, admettant que cette correspondance subsiste toujours, on règle la charge à placer sur le plateau en vue de la pression convenable. Mais on n'a ainsi qu'une approximation.

Pour éviter l'arrêt complet du gaz et par conséquent l'extinction du brûleur, on fait arriver constamment une petite quantité de gaz par un robinet spécial du régulateur, dont la soupape ne peut pas fermer l'orifice.

Le *régulateur Moitessier* (fig. 78) se manœuvre d'une façon analogue.

Dessiccation dans une atmosphère appropriée.

Les étuves avec renouvellement naturel de l'air, à des températures plus ou moins élevées suffisent pour la dessiccation de la plupart des corps ; mais, dans un petit nombre de cas, il est nécessaire d'employer soit un courant d'air bien sec, soit un courant de gaz inerte, lorsqu'on redoute une altération par l'air. On place alors la matière à dessécher dans l'ampoule d'un tube traversant de part en part une étuve à liquide ou à air chaud, on fait passer dans ce tube un courant du gaz que l'on veut employer et on s'assure au moyen d'un thermomètre, dont la boule est placée à côté du tube à expérience, que celui-ci est bien à la température voulue. Le courant de gaz ou d'air sec doit être assez lent ; on le règle en général au moyen d'un aspirateur séparé de l'appareil par une éprouvette à dessécher.

Au lieu d'une étuve, on peut faire usage d'un bain d'eau, d'huile ou de paraffine, dans lequel on fait plonger le vase contenant la matière en expérience, convenablement lesté pour rester dans le bain. Ce vase peut avoir une large ouverture, avec bouchon traversé par les deux tubes d'amenée et de sortie du gaz (fig. 79), ou bien consister en un tube

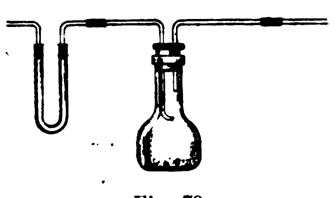


Fig. 79.

recourbé avec tubulure assez large (fig. 80). Le gaz est desséché par de la ponce sulfurique. Un second tube desséchant empêche le retour accidentel de la vapeur d'eau provenant de l'aspirateur.

L'action de la chaleur doit parfois être combinée avec celle du vide ou du moins d'une suffisante raréfaction de l'air, qui facilite beaucoup le dégagement de la vapeur et permet, en conséquence, d'opérer plus vite et à plus basse température. On remplace alors, dans l'appareil précédent, l'aspirateur par une pompe, que l'on fait manœuvrer de temps en temps, ou par une trompe à mercure, et les tuyaux ordinaires en caoutchouc par des tuyaux épais. Le tube d'entrée de l'air sec peut être hermétiquement bouché ou bien présenter une partie très

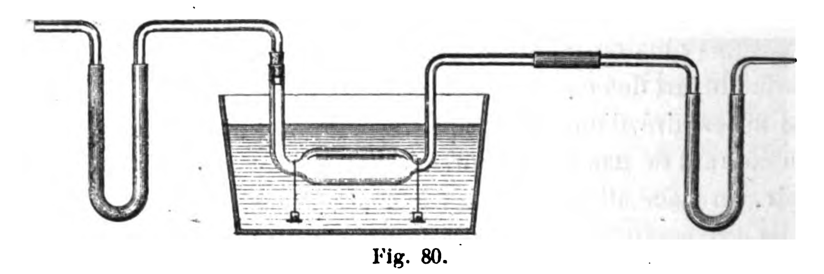


Fig. 80.

effilée, qui ne laisse rentrer qu'une quantité d'air sec extrêmement faible.

Dans un certain nombre de cas, il convient de ne pas chauffer la matière, mais de recourir uniquement à la raréfaction de l'air en présence de corps desséchants ou à l'emploi d'un courant d'air sec ou de gaz carbonique, parce que toute élévation notable de la température pourrait donner lieu à des pertes de substances volatiles ou à une oxydation partielle; c'est ce qui a lieu pour un grand nombre de produits organiques, pour les houilles et même pour certains composés minéraux.

Le courant d'air ou de gaz est obtenu par un aspirateur ou par un gazomètre; des vases desséchants sont disposés en avant du tube, où la substance a été placée; nous reviendrons plus loin sur l'emploi des vases à dessécher (page 504).

La raréfaction de l'air est produite, soit par une pompe ou une machine pneumatique, soit par une trompe à mercure, que l'on fait communiquer par un tube de caoutchouc très résistant (tube à vide) avec une cloche à robinet, sous laquelle on a disposé la substance. La cloche repose sur une glace très épaisse, qui ne risque pas de se rompre sous la pression atmosphérique, et bien rodée à la surface, afin que les bords de la cloche, également rodés et enduits de suif, y adhèrent parfaitement.

L'air raréfié est, en même temps, desséché sous la cloche par de l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on laisse rentrer l'air sous la cloche, il est bon de le dessécher pour ne pas avoir de condensation de vapeur sur les parois et la substance elle-même, par suite du refroidissement que subit le mélange gazeux en se dilatant brusquement dans le vide ; d'autre part, il faut craindre un entraînement de matière par le courant rapide de l'air ; pour éviter cet accident, on peut effiler et recourber le tube de rentrée ou bien le terminer par une ampoule, qu'on remplit de coton soutenu par une toile serrée. C'est ce qui a été réalisé, par exemple, dans l'appareil de Chancel pour la dessiccation dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique concentré, d'un assez grand nombre d'échantillons à la fois. Ils sont placés dans de petites capsules ou des creusets, qu'on dépose sur les trous d'une feuille de tôle vernie, portée par un rétrécissement du vase. Il est bien entendu que les parois de ce vase doivent pouvoir résister, sans aucun danger de rupture, à la pression atmosphérique.

Dessiccation à la température ordinaire.

Enfin, dans un grand nombre de circonstances, la dessiccation s'opère à la température et à la pression ordinaires, mais dans l'air sec, où la vapeur d'eau se diffuse et va s'absorber dans des matières desséchantes. On se sert à cet effet des *dessiccateurs*, dont nous avons déjà parlé au commencement de ce chapitre, pour laisser refroidir à l'abri de l'humidité les corps

qui ont été soumis à la calcination. Comme matières desséchantes, on emploie le plus ordinairement l'acide sulfurique concentré, placé dans un vase plat, d'autres fois la potasse en morceaux ou la chaux vive, d'autres fois encore le chlorure de calcium desséché, sur lesquels nous reviendrons plus loin, au sujet de la dessiccation des gaz.

Dans tous les cas, on considère la dessiccation comme achevée, lorsque la substance n'éprouve plus aucun changement de poids appréciable à la balance, quand elle est replacée pendant un temps assez long dans les mêmes conditions de température, de pression, d'atmosphère. Pour vérifier la constance de poids du corps, il faut le peser toujours dans le même vase, en ayant soin de boucher celui-ci hermétiquement et de déterminer la tare du vase seul dans des conditions identiques.

Dessiccation des gaz. — Il est souvent nécessaire de dessécher l'air ou les gaz inertes ou actifs, que l'on veut employer dans une opération de voie sèche. On se sert, dans ce but, de différentes matières avides d'eau, placées dans des vases ou des tubes, que le courant gazeux doit traverser et au contact desquelles il se dépouille de son humidité. Les matières les plus employées sont : l'acide sulfurique concentré, la potasse ou la soude fondue, le chlorure de calcium fondu ou desséché. On se sert peu de la *chaux vive*, qui n'est pas très active et qui a l'inconvénient d'augmenter beaucoup de volume en s'hydratant, ce qui peut donner lieu à une obstruction des tubes. L'*anhydride phosphorique* est rarement utilisé à cause de son prix ; mais, au point de vue de l'effet obtenu, c'est le meilleur des corps desséchants. Il doit être préféré pour les expériences délicates, où il est nécessaire d'avoir un gaz absolument sec.

L'*acide sulfurique* concentré est très souvent employé, soit à l'état de liquide, soit à l'état de ponce sulfurique.

S'il est liquide, il est placé dans un flacon laveur, où le gaz est dirigé par un tube plongeant de quelques centimètres au-dessous de la surface ; il s'empare de l'humidité d'autant mieux que le contact est de plus longue durée et l'épaisseur traversée

par les bulles gazeuses plus considérable; mais la densité et la consistance du liquide opposent une résistance assez grande au courant gazeux, en sorte qu'on ne peut, en général, ni augmenter beaucoup la hauteur utile de la colonne liquide, ni multiplier les flacons laveurs. Aussi la dessiccation n'est-elle pas complète et doit-elle être achevée d'une autre façon ; mais c'est un procédé très commode pour débarrasser un courant gazeux de la plus grande partie de l'eau entraînée, soit à l'état de gouttelettes, soit à l'état de vapeur.

La *ponce sulfurique* se prépare en prenant de la ponce granulée, c'est-à-dire concassée et criblée pour enlever la poussière, l'arrosant d'acide sulfurique dans une capsule de porcelaine, où on la remue avec une baguette de verre jusqu'à ce qu'elle soit complètement imprégnée de liquide, puis chauffant dans une cheminée ou une cage à évaporation à bon tirage, de manière à volatiliser l'excès d'acide. On a soin de continuer à remuer pendant l'évaporation et l'on s'arrête, quand la matière redevient sableuse et presque sèche d'apparence. On la laisse refroidir sous une cloche, à l'abri de l'humidité, et on la conserve dans un flacon bien fermé à l'émeri.

Elle est assez sèche pour être placée dans un tube en U sans laisser écouler de liquide dans la partie recourbée du tube, qu'il pourrait obstruer. D'autre part, grâce à sa porosité, elle présente au gaz une surface active très considérable, ce qui permet de pousser assez loin la dessiccation commencée, s'il y a lieu, par le liquide du flacon laveur.

La *potasse* ou la *soude* fondue et concassée est un desséchant énergique, mais dont la surface de contact avec le gaz n'est pas très étendue, surtout si les morceaux sont gros et peu serrés. On l'emploie sous cette forme, si le courant est très chargé d'humidité et peut donner lieu à une déliquescence de l'alcali.

Lorsqu'on a affaire à un gaz déjà en partie desséché, on prend des fragments plus petits, assez réguliers de grosseur, pour augmenter la surface et la puissance de dessiccation; on on a alors un bon desséchant.

On se sert quelquefois de la même façon de *chaux sodée* ou

potassée, préparée en éteignant 2 parties de chaux vive avec de l'eau dans laquelle on a fait dissoudre 1 partie de soude ou 1 partie et demie de potasse fondue ; on évapore rapidement dans une bassine d'argent ou de fer, en remuant avec une spatule du même métal, jusqu'à ce qu'on ait une masse solide, qu'on calcine alors au rouge sombre pendant quelques minutes dans un creuset et que l'on casse et granule sur un crible.

Parfois aussi, on emploie la ponce granulée imbibée d'une solution concentrée de soude ou de potasse après l'avoir desséchée et calcinée, comme la ponce sulfurique, mais en se servant d'une capsule d'argent, afin d'éviter l'attaque de la porcelaine par l'alcali caustique.

Ajoutons enfin que la potasse ou la soude peut être quelquefois employée en dissolution, à titre de desséchant très peu énergique, mais permettant de voir aisément, par le passage des bulles gazeuses, si le dégagement est plus ou moins rapide.

Le *chlorure de calcium* est très fréquemment utilisé à cause de son avidité pour l'eau ; après une simple dessiccation, il possède une assez grande porosité, qui le rend beaucoup plus actif sur les gaz que le chlorure fondu.

On prépare ce réactif en traitant du marbre par l'acide chlorhydrique ou ordinairement en utilisant les résidus des appareils à acide carbonique. La dissolution étant presque neutre, on y peroxyde le fer contenu par une petite quantité de chlorure de chaux, on chauffe et on ajoute un peu de chaux jusqu'à ce que la réaction soit légèrement alcaline. On sépare sur un filtre le précipité formé à l'ébullition, puis on évapore le liquide jusqu'à siccité, en agitant à la fin avec une baguette de verre ; on laisse la température s'élever au delà de 200 degrés, pour expulser toute l'eau ; mais on s'arrête dès que l'on aperçoit un commencement de fusion ; on couvre la capsule et on laisse refroidir. La matière est alors rapidement concassée et enfermée dans un flacon bien bouché. — Le chlorure de calcium fondu s'obtient en chauffant jusqu'à fusion, au delà de 300 degrés, puis coulant le liquide sur une plaque de tôle et concassant la matière après solidification.

Le chlorure de calcium est d'un emploi très commode; mais il ne réalise pas une dessiccation parfaite, ses hydrates ayant une tension de vapeur sensible à la température ordinaire.

Ce réactif présente presque toujours une réaction alcaline, due à une décomposition partielle du chlorure de calcium par la vapeur d'eau en chaux et acide chlorhydrique, qui se dégage pendant la calcination. Cette alcalinité peut avoir des inconvénients dans certains cas, par exemple lorsqu'on dessèche un gaz où l'on veut doser exactement l'anhydride carbonique, parce que la chaux peut retenir un peu de ce gaz. On peut éviter cet inconvénient en laissant le réactif dans une atmosphère de gaz carbonique sec, assez longtemps pour que la chaux libre soit entièrement convertie en carbonate, ou en le soumettant à l'action d'un courant d'anhydride carbonique et chassant ensuite le gaz par un courant d'air sec ou un courant d'hydrogène ou d'azote sec, si l'on doit éviter l'oxygène.

Il faut, d'ailleurs, toujours examiner si le corps desséchant, que l'on se propose d'employer, ne peut pas avoir d'action chimique sur le gaz à dessécher. Il est bien évident que les bases ne pourront pas être employées à la dessiccation des gaz ou des vapeurs acides, comme l'anhydride carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'acide chlorhydrique ou le chlore..., l'acide sulfurique monohydraté décomposerait aussi l'hydrogène sulfuré. Pour ce gaz, c'est le chlorure de calcium qu'il conviendra d'employer; on y mêlera avantageusement un peu de sulfure de calcium, afin que, si le courant gazeux entraîne quelques vapeurs d'acide chlorhydrique, elles soient arrêtées en réagissant sur le sulfure et mettant en liberté une quantité correspondante d'acide sulfhydrique. Le chlore et l'acide chlorhydrique peuvent être desséchés par l'acide sulfurique ou par le chlorure de calcium. Dans le cas de l'ammoniaque, on ne pourrait se servir, ni d'acide sulfurique, ni de chlorure de calcium, qui l'absorberaient; il convient d'employer la chaux vive, la potasse ou la soude fondue.

Vases. — Les vases destinés à contenir les corps desséchants

ont des formes et des dimensions variables, suivant l'état physique de ceux-ci et la quantité à employer.

L'acide sulfurique liquide est ordinairement contenu dans un flacon laveur à trois tubulures (fig. 81) ou dans un flacon de petite dimension à deux tubulures (fig. 82.)

La ponce sulfurique s'emploie, en général, dans des tubes en U de grand modèle, si le courant gazeux doit être abondant et prolongé, de petit modèle et légers (fig. 83), s'il s'agit, au contraire, d'une quantité de gaz assez petite et surtout si l'on veut peser l'eau retenue sur la ponce.

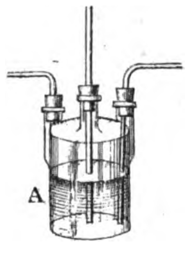


Fig. 81.

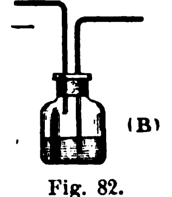
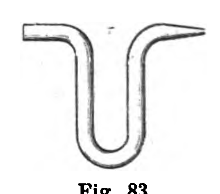


Fig. 82.


Fig. 83.

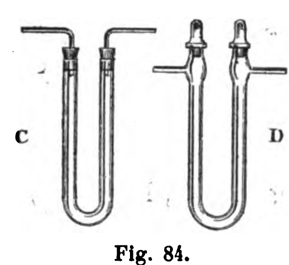


Fig. 84.

Les deux branches du tube en U sont reliées aux tubes à gaz au moyen de bouchons percés, de liège ou de caoutchouc fermant parfaitement (fig. 84, C).

On se sert quelquefois aussi de tubes en U, dont les branches sont fermées par des bouchons de verre rodés à l'émeri et sur lesquelles on a soudé latéralement deux bouts de tubes horizontaux pour le passage du gaz (fig. 84, D). On n'a pas à craindre ainsi l'attaque des bouchons par le corps desséchant ou par le gaz à dessécher.

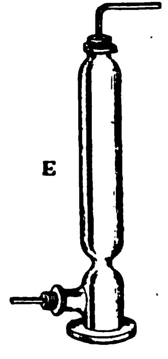


Fig. 85.

Le chlorure de calcium et la potasse fondue sont souvent placés dans des tubes en U, comme la ponce sulfurique; mais lorsqu'il faut en employer des quantités un peu grandes en morceaux assez grossiers, on préfère les éprouvettes à deux tubu-

lures ou éprouvettes à dessécher (fig. 85); on fait arriver le gaz humide par la partie inférieure, au-dessous d'un étranglement qui sert à retenir le corps solide, afin que, s'il y a déliquescence, le liquide tende à s'écouler au fond du vase, sans toucher à la masse du corps desséchant, dont les parties supérieures restent toujours intactes.

---

§ 21.

PESÉE

La détermination du poids des corps est l'une des opérations essentielles de l'analyse, soit qu'il s'agisse des échantillons à mettre en expérience, soit que le chimiste ait à fixer la proportion de chacun des éléments constituants, après l'avoir isolé ou l'avoir obtenu sous la forme d'une combinaison bien définie.

La pesée a donc une importance très grande. Il faut, pour les opérations délicates, avoir une bonne balance et une série de poids exacts.

Nous ne parlerons pas ici de la théorie de la balance, qui est développée avec tous les détails nécessaires dans différents traités de mécanique ou de physique; mais nous nous arrêterons avec quelque insistance sur les moyens à employer pour vérifier les qualités d'une balance de précision, pour faire les pesées avec exactitude et pour conserver son instrument et ses poids sans altération.

Conditions à remplir par une balance. — Les deux qualités

essentielles qu'on demande à une balance de précision, sont : la *justesse* et la *sensibilité.*

Elles dépendent des conditions suivantes :

1° *Les deux bras du fléau doivent être parfaitement symétriques, égaux en longueur et en poids, construits avec le même métal*, afin que l'égalité de longueur ne soit pas altérée par les variations de température. Ceci intéresse spécialement la justesse de l'instrument.

2° *Le centre de gravité doit être situé au-dessous de l'axe de rotation du fléau*, car il trébucherait complètement au moindre poids, si le centre de gravité se trouvait au-dessus ; mais *il doit être très voisin de cet axe*, afin qu'une très faible surcharge appliquée à l'extrémité de l'un des bras entraîne un déplacement angulaire notable du fléau. C'est donc ici une question de sensibilité.

La sensibilité est également intéressée à ce que *le fléau de la balance soit rigide*, puisqu'une flexion entraînerait un abaissement du centre de gravité, et à ce qu'*il soit léger ;* car le poids du fléau et la distance du centre de gravité à la verticale passant par le point de suspension du fléau sont les deux facteurs du produit, qui doit, pour qu'il y ait équilibre, être égal au produit de la surcharge placée dans un plateau par la distance de l'axe de suspension de ce plateau à la même verticale. On voit enfin, par la même raison, que la sensibilité est proportionnelle à la *longueur du fléau.*

Ces trois conditions de longueur, de légèreté et de rigidité sont difficiles à réaliser à la fois ; le constructeur doit s'attacher cependant à n'en sacrifier aucune. Mais son attention doit aussi se porter sur d'autres points.

3° *L'axe de rotation du fléau et les axes de suspension des deux plateaux doivent être parallèles ; ils doivent aussi être dans un même plan.* Dans ce cas, en effet, les charges des plateaux, que l'on peut supposer appliquées sur les couteaux de suspension, tendront à relever le centre de gravité du système et par conséquent à le rapprocher de l'axe de rotation, mais sans qu'il puisse l'atteindre ; la sensibilité ne sera donc pas diminuée et

même elle tendrait à devenir plus grande, s'il n'y avait compensation, lorsque les charges seraient plus fortes, par d'autres circonstances. Au contraire, si l'axe de rotation du fléau était plus haut que les axes de suspension des plateaux, les charges auraient pour effet d'abaisser le centre de gravité et de diminuer la sensibilité ; s'il était plus bas, elles élèveraient progressivement le centre de gravité jusqu'au-dessus du couteau et, par conséquent, rendraient la balance indifférente, puis folle, le fléau basculant entièrement aussitôt qu'il aurait commencé à s'incliner d'un côté.

Il importe enfin, pour la sensibilité et même pour la justesse de la balance, *que les frottements éprouvés par le fléau ou par les plateaux dans leurs mouvements d'oscillation soient aussi faibles que possible ;* les constructeurs doivent, en conséquence, donner une attention particulière au mode de suspension adopté, à la disposition des couteaux et à la nature des matériaux employés.

On fait ordinairement les couteaux en acier et les coussinets en agate, plus rarement en acier dur ou en phospho-iridium : l'acier présente l'inconvénient de perdre son poli, s'il vient à se rouiller, et de donner lieu à des frottements.

Les tranchants des trois couteaux doivent être fins, bien rectilignes et perpendiculaires au plan vertical, qui contient le centre de gravité et les points de suspension des plateaux. Il importe d'ailleurs beaucoup que ceux-ci ne soient pas liés aux bras du fléau, mais soient au contraire très mobiles, en sorte que, chargés ou non, leur centre de gravité se place toujours exactement sur la verticale, qui passe par leur point de suspension.

Les couteaux qui portent les plateaux doivent d'ailleurs être bien ajustés dans leurs supports ; s'ils avaient trop de jeu, ils pourraient se déplacer dans la série des pesées à effectuer et le changement de longueur des bras de levier occasionnerait des incertitudes dans les pesées.

L'*essai d'une balance de précision* se fait assez simplement par les opérations suivantes :

On met d'abord la balance en équilibre, si elle ne l'est pas déjà, en ajoutant sur le plus léger plateau la charge nécessaire, un petit fragment de papier d'étain, par exemple, qu'on laissera en place pour tous les essais.

On constate alors si le plus faible contact ou le plus léger courant d'air produit une oscillation régulière du fléau; les écarts à droite et à gauche doivent être presque absolument égaux et diminuer peu à peu d'amplitude, sans aucune espèce de secousse ou d'arrêt, jusqu'à ce que l'aiguille finisse par s'arrêter au zéro. La même épreuve doit être recommencée plusieurs fois.

On vérifie si la balance trébuche d'une façon bien visible par l'addition du plus faible poids qui doit être employé, c'est-à-dire au moins du milligramme, souvent du demi-milligramme et même du dixième de milligramme pour une balance très sensible. On observe l'écart produit par 1 milligramme.

On refait la même expérience après avoir chargé les deux plateaux de la balance dans les limites où elle doit pouvoir fonctionner et les avoir bien équilibrés; on observe de nouveau l'écart après addition de 1 milligramme dans l'un des plateaux. Il doit être presque égal à ce qu'il était dans le cas précédent, c'est-à-dire sans les charges.

La justesse de la balance se vérifie en mettant dans l'un des plateaux un poids un peu fort, 50 grammes par exemple, et dans l'autre un poids égal ou, à défaut, une tare qui établisse exactement l'équilibre, puis changeant de plateau le poids et la tare. L'équilibre subsistera et l'aiguille s'arrêtera encore sur le zéro, si les deux bras du fléau sont égaux et si, par conséquent, la balance est réellement juste.

Poids. — On se sert ordinairement d'une série de poids, contenus dans une boîte, qui sert à la fois à les mettre en ordre et à les préserver contre la poussière et les vapeurs corrosives. Les plus gros sont ordinairement en laiton; leur altération est très lente et devient à peine sensible à la longue; cependant il n'est pas inutile de les faire dorer ou platiner

avant le dernier ajustage, afin d'être mieux assuré de leur conservation. Une tête avec renflement permet de les saisir aisément avec une pince, et l'on doit éviter de les toucher avec les doigts. Les plus petits, depuis 1 gramme ou 50 centigrammes jusqu'à 1/2 milligramme, sont en platine, en forme de petites lames carrées, dont un angle est relevé pour pouvoir être saisi avec la pince.

On emploie quelquefois l'aluminium pour les poids les plus faibles, afin de les rendre plus maniables. On doit éviter le laiton pour les poids inférieurs à 1 gramme, parce qu'ils présentent trop de surface exposée à l'altération.

Les poids doivent être rangés par ordre dans la boîte et chacun doit avoir une case spéciale. Cela permet de contrôler, à chaque pesée, la lecture des poids contenus dans le plateau par celle des cases vides, où on va les replacer. On évite souvent ainsi les erreurs graves, que peut causer un moment d'inattention.

Il est bon de vérifier, une fois pour toutes, l'exactitude des poids dont on doit se servir.

L'exactitude relative est seule véritablement importante pour les analyses ; il importe peu, en effet, d'opérer précisément sur 1 gramme de matière ou sur un poids voisin de 1 gramme, pourvu que tous les résultats de l'analyse soient connus en fractions exactes de ce même poids et fassent connaître le *tant pour cent* de chaque élément à doser. Il n'y aurait un inconvénient réel, que si une partie des mesures se faisait en volume, pour les gaz par exemple, et que l'on dût ensuite calculer les poids correspondants.

L'*exactitude absolue* des poids ne se vérifie pratiquement que par la comparaison avec 1 *gramme normal* ou l'un de ses multiples ou sous-multiples.

Mais l'*exactitude relative* peut être contrôlée assez aisément en plaçant dans l'un des plateaux de la balance le gramme, qui doit servir de terme de comparaison et lui faisant équilibre exactement par une tare placée dans l'autre plateau ou dans une boîte métallique posée sur ce plateau ; il faut choisir pour

cette tare une matière qui ne soit pas sensiblement hygroscopique, comme du plomb moulé en parallélipipèdes, de la grenaille de plomb ou du papier d'étain.

On remplace alors le gramme par ses subdivisions, formant ensemble 1 gramme. On vérifie ensuite de la même façon chacun des autres poids inférieurs ou supérieurs. Il ne faut pas que l'écart dépasse le plus petit poids qui fait trébucher la balance, soit 1 milligramme ou 1/10e de milligramme, suivant le degré de sensibilité de celle-ci.

Usage de la balance. — On ne peut point suppléer à la sensibilité d'une balance; on peut, au contraire, faire des pesées exactes, alors même que la balance n'est pas juste.

On doit procéder pour cela par la méthode de la *double pesée*, que quelques auteurs désignent sous le nom plus expressif de *pesée par substitution*.

Le corps à peser étant posé sur un plateau de la balance, on lui fait exactement équilibre par une tare dans l'autre plateau; puis on enlève le corps et on le remplace par des poids marqués, jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli bien exactement. La lecture donne le poids exact du corps.

Cette opération demande plus de temps que la pesée directe, puisqu'on est obligé d'établir l'équilibre deux fois au lieu d'une seule; mais on peut l'abréger de la façon suivante :

On a préparé d'avance quelques tares en laiton, en étain ou en plomb, qui, placées sur le plateau de gauche par exemple, ont exactement équilibre à des poids connus mis sur le plateau de droite. On peut inscrire ces poids sur les tares correspondantes, afin d'éviter toute confusion, et on les conserve dans la cage. Lorsqu'on a un corps à peser, on prend une tare plus lourde, qu'on place à gauche, on met le corps sur le plateau de droite et on établit l'équilibre exact en ajoutant des poids marqués sur ce même plateau. La différence entre le poids correspondant à la tare et la somme des poids ajoutés fait connaître le poids du corps.

Ainsi pratiquée, la méthode de double pesée n'est pas sen-

siblement plus longue que la pesée directe et elle permet d'éviter toute erreur due au défaut de justesse de la balance.

La *pesée directe*, dans laquelle on place le corps à peser dans l'un des plateaux et les poids marqués dans l'autre, ne donne de résultats exacts, en valeur absolue, quelle que soit la charge des plateaux, que si les deux bras du fléau sont rigoureusement égaux.

Mais, ainsi que nous l'avons déjà dit, le poids absolu n'a pas en général une grande importance pour l'exactitude des analyses; ce qui importe, c'est que les poids trouvés soient toujours dans le même rapport avec les poids absolus. Or, cela peut se réaliser avec une balance qui n'est pas entièrement juste, pourvu que les longueurs relatives des bras du fléau soient rigoureusement invariables.

On sait que l'équilibre a lieu lorsque les charges sur les points de suspension des plateaux sont précisément entre elles dans le rapport inverse de leurs distances à l'axe de rotation du couteau. Le même rapport doit exister entre le poids des deux plateaux vides et, lorsqu'ils sont chargés, entre la matière à peser placée sur l'un d'eux et le poids qui lui fait équilibre dans l'autre. Par conséquent, les différents poids trouvés au cours d'une analyse seront parfaitement comparables entre eux et donneront les proportions des éléments, rapportées à 100 parties du corps à analyser, avec la même précision que si la balance était tout à fait juste, — mais à la condition expresse de placer toujours les charges dans le même plateau, celui de droite par exemple, et toujours les poids dans celui de gauche.

Précautions pour la pesée. — On ne doit jamais poser directement dans le plateau de la balance le corps que l'on veut peser, à moins qu'il ne consiste en un petit nombre de fragments exempts de poussière et faciles à prendre avec une pince. Mais il est assez commode de se servir de deux feuilles creuses en platine, se faisant exactement équilibre dans les deux plateaux, sur l'une desquelles on pourra déposer le corps,

pourvu qu'il ne soit pas hygrométrique et n'adhère pas au platine; on évite ainsi de peser un vase.

On peut aussi, lorsqu'on doit prendre successivement, pour une analyse complète, plusieurs portions d'un même corps, le peser une première fois dans un petit creuset de platine ou dans une capsule de porcelaine et le peser de nouveau après qu'on a enlevé une première prise d'essai, puis une seconde, et ainsi de suite. Les différences successives font connaître exactement le poids de chaque portion enlevée.

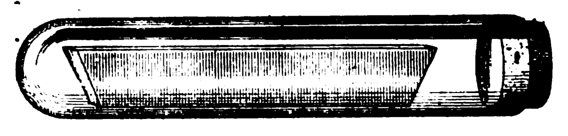


Fig. 86.

Lorsque la substance attire rapidement l'humidité, il est indispensable de la placer dans un vase fermé, soit dans un creuset de platine avec son couvercle, soit dans une nacelle de platine, qu'on introduit dans un petit tube de verre (fig. 86); on ferme ce tube au moyen d'un bouchon bien uni ou enveloppé d'une feuille d'étain ou bien au moyen d'un autre petit tube entrant dans le premier; on peut aussi se servir d'un verre de montre, qu'on recouvre d'un verre semblable retourné et dont les bords sont serrés contre ceux du premier au moyen d'une pince en laiton (fig. 87). On pèse, dans tous les cas, le vase avec son couvercle, après les avoir laissés un temps suffisant dans le dessiccateur.

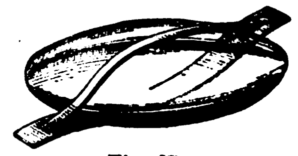


Fig. 87.

Lorsqu'on pèse un corps après calcination ou simplement après dessiccation à chaud, il faut toujours avoir soin de le laisser refroidir complètement avant de procéder à la pesée. Si l'on néglige cette précaution, l'air qui environne le corps ou le creuset chaud s'échauffe par contact et, en s'élevant, détermine un courant qui tend à entraîner le plateau et à le faire paraître plus léger. A mesure que le corps se refroidit, on voit le plateau redescendre, comme si sa charge augmentait d'une façon sensible.

On ne tient ordinairement pas compte de la perte de poids que subissent les corps pesés dans l'air au lieu de l'être dans le vide. La différence est en effet tout à fait négligeable en général, à cause de la faible densité de l'air par rapport à celle des corps solides.

La perte de poids qui en résulte est ordinairement comprise entre $\frac{1}{1000}$ et $\frac{1}{5000}$ du poids réel ; elle s'applique d'ailleurs aussi bien au corps à analyser qu'à la série des composés partiels que l'on pèse.

Pour ce double motif, on peut dire que la proportion des éléments fixée par l'analyse n'est pas affectée d'une façon appréciable par la perte de poids des corps dans l'air et qu'on ne pourrait guère en tenir compte utilement, même dans les analyses les plus rigoureuses.

Balances de laboratoire. — Il est utile d'avoir, pour les analyses, deux balances de précision, l'une pour des poids inférieurs à 40 ou 50 grammes, l'autre pour des poids plus considérables, qui peuvent aller à 200 et même 300 grammes.

La première, à laquelle on donne souvent le nom de *trébuchet*, est légère, à fléau assez court, en sorte que les oscillations sont rapides; aussi les pesées s'y font-elles en peu de temps. On peut y mettre les deux feuilles de platine dont il a été parlé page 511.

Un bouton placé sur le devant de la cage permet d'abaisser ou de relever la traverse qui porte le bras du fléau, et par conséquent de le laisser mobile ou de le fixer au repos.

Le trébuchet est protégé contre l'humidité, les vapeurs et les poussières du laboratoire par une cage en verre, dans laquelle on entretient des substances desséchantes et basiques; la partie antérieure s'ouvre à volonté, pour exécuter les pesées, au moyen d'une vitre encadrée de bois, pouvant glisser verticalement entre deux coulisses.

La *grande balance* se distingue du trébuchet par ses dimensions et son poids. Son fléau, ordinairement en forme de

losange, présente une grande hauteur qui assure sa rigidité; sa longueur est de 40 centimètres environ et ses oscillations sont par conséquent assez lentes. Quelques constructeurs font aujourd'hui des balances à court fléau qui pèsent plus rapidement; mais cette qualité ne s'acquiert qu'aux dépens de la sensibilité et ce défaut ne peut être compensé que par une perfection plus grande dans l'exécution de l'instrument.

Les dispositions de détail des balances varient avec les

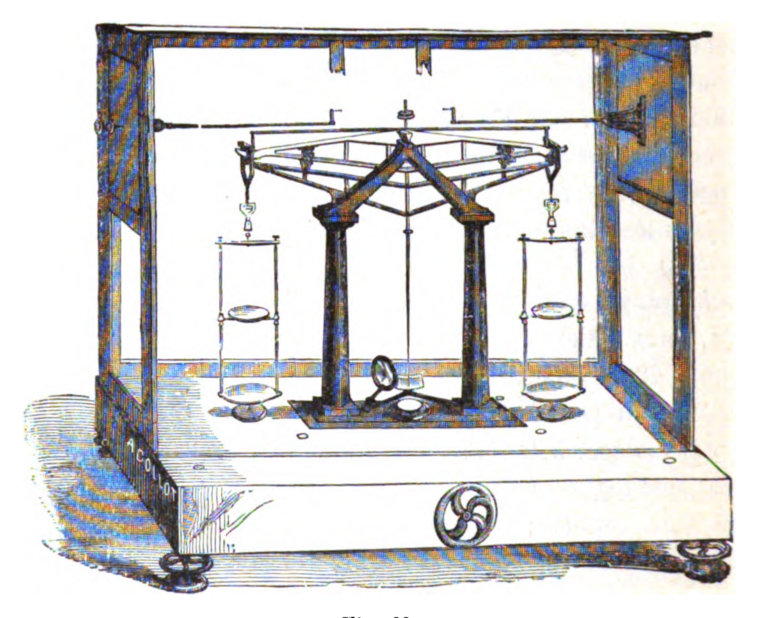


Fig. 88.

constructeurs. Nous représentons (fig. 88) l'un des modèles usités à l'École des mines de Paris et dans beaucoup d'autres laboratoires. (Collot, constructeur.)

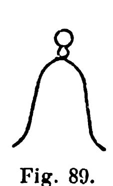
Le fléau est traversé en son milieu par un couteau d'acier, dont l'arête est perpendiculaire à son plan et repose sur une plaque polie, en agate, placée horizontalement sur le support. Celui-ci est soutenu par deux colonnes creuses, à l'intérieur desquelles sont des tiges métalliques, portant une pièce rigide dont les bords supérieurs sont parallèles aux bords inférieurs du fléau. Lorsque cette pièce est soulevée, elle se

trouve en plusieurs points en contact avec le fléau, qu'elle porte, de façon que le couteau ne touche pas le plan d'agate; elle relève en même temps les étriers auxquels sont suspendus les deux plateaux de la balance. Ces étriers sont munis de plans d'agate tournés vers le bas et qui, pour le moment de la pesée, doivent s'appuyer sur les arêtes de deux couteaux en acier, tournés vers le haut et fixés sur le fléau, à égales distances de l'axe de suspension et dans le même plan. Les trois couteaux sont amenés simultanément au contact des trois plans d'agate par l'abaissement des tiges métalliques, qui sont elles-mêmes commandées à la main par une petite roue située en avant de la cage. En tournant cette roue de gauche à droite (ou sur la gauche), on met la balance en état de fonctionner; on l'arrête par le mouvement contraire, qui a pour effet de supprimer à la fois le contact des trois couteaux d'acier et de leurs plans d'agate. En même temps, deux pinceaux de blaireau, mobiles au-dessous des plateaux, s'en écartent ou s'en rapprochent jusqu'à venir les toucher de la pointe et arrêter leurs oscillations; ces pinceaux obéissent au même mécanisme que les tiges métalliques, sans que l'opérateur ait à s'en occuper.

Il faut avoir soin de fixer toujours le fléau et les plateaux, soit lorsque l'appareil doit rester inactif, soit lorsque l'on veut charger ou décharger un plateau, et de ne jamais toucher un des plateaux sans avoir eu la précaution de tourner le bouton ou la roue qui les immobilise. On évite ainsi que le tranchant des couteaux s'émousse au contact des plans d'agate sous l'influence des mouvements de l'opérateur ou des trépidations du sol.

Le fléau porte une longue aiguille, dont la pointe se meut devant un arc de cercle divisé; une loupe permet d'observer facilement ces divisions et l'aiguille. Sans attendre que le fléau soit au repos, on peut aisément se rendre compte de l'amplitude de ses oscillations d'un côté et de l'autre et, en conséquence, ajouter ou retirer des poids pour établir l'équilibre.

Deux tiges mobiles traversent les parois de droite et de gauche de la cage vitrée; chacune peut glisser dans une monture élastique; elle se termine au dehors par un bouton servant à la manœuvre et au dedans par un crochet en forme de Z, dont la pointe peut être introduite dans l'anneau du *cavalier*. On donne ce nom à un petit fil recourbé (fig. 89), de platine ou d'aluminium, pesant 1 centigramme ou 1 milligramme, qui peut être posé *à cheval* sur une règle étroite en aluminium, placée horizontalement à la partie supérieure du fléau. Cette règle étant divisée en 10 parties égales entre l'axe de rotation du fléau et le couteau de suspension de chaque plateau, et le cavalier du poids de 1 centigramme, étant placé à la 1re, à la 2e, à la 3e division..., équivaudra à 1, 2, 3... milligrammes placés sur le plateau; si son poids réel est seulement 1 milligramme, il équivaudra à 1, 2, 3... dixièmes de milligramme. Cette disposition permet donc d'évaluer des poids plus faibles que ceux que l'on peut saisir sans trop de difficulté à l'aide d'une pince.


Fig. 89.

La balance est établie sur un socle en bois muni de vis calantes, au moyen desquelles on peut en régler la position. Un niveau à bulle d'air permet de constater si le plan d'agate qui porte l'arête du couteau est exactement horizontal; les trois arêtes étant bien parallèles par construction se trouvent dès lors bien horizontales, condition nécessaire pour l'exactitude de la balance.

Au-dessus de son axe de suspension, le fléau porte une tige taraudée sur laquelle peut se mouvoir une vis un peu lourde, destinée à élever ou abaisser légèrement le centre de gravité du système mobile. On s'arrange de manière que le centre de gravité soit très peu au-dessous de l'axe de suspension; l'appareil possède alors une grande sensibilité, mais ses oscillations sont lentes; en abaissant la vis et, par conséquent, le centre de gravité, on rend les mouvements plus rapides, mais la sensibilité devient moindre.

La balance est enfermée dans une cage vitrée, dont la face

antérieure est composée d'une vitre centrale étroite et de deux portes vitrées, qui s'ouvrent devant les deux plateaux de la balance. On les referme ordinairement pendant la pesée, pour éviter les courants d'air; mais surtout on les laisse fermées, lorsqu'on ne se sert pas de la balance, afin d'éviter l'accès de la poussière et de l'air chargé d'humidité ou des vapeurs acides du laboratoire.

On a soin d'y entretenir une quantité suffisante de substances desséchantes et basiques, placées dans des vases un peu profonds; on se sert de chaux vive et de potasse fondue, parfois aussi de chlorure de calcium desséché; mais celui-ci n'a d'efficacité que contre la vapeur d'eau et non contre les vapeurs acides.

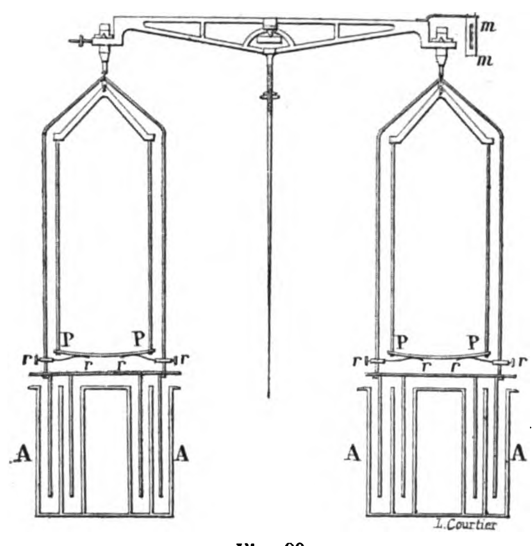


Fig. 90.

Nous signalerons une balance d'une disposition nouvelle due à Curie (fig. 90), permettant d'exécuter les pesées avec une très grande rapidité. La partie essentielle en est constituée par deux amortisseurs à air, dont les cloches, formées de deux cylindres concentriques soutenus sous chacun des plateaux à l'aide d'un étrier *rr*, entrent à chicane dans les cuvettes A fixées au socle et comprenant trois cylindres également concentriques.

Dans ces conditions, tout mouvement du fléau provoque un accroissement de pression dans l'un des amortisseurs et une dilatation dans l'autre, par suite de la difficulté qu'éprouve l'air à parcourir le chemin sinueux par lequel il doit s'échapper, ce qui détermine l'équilibre après deux ou trois oscillations au plus.

Les autres organes spéciaux sont : 1° un micromètre *m*, photographié sur verre, portant 200 divisions et placé à l'extrémité droite du fléau ; 2° un microscope à réticule servant de repère, fixé dans les parois de la cage et braqué sur le micromètre.

Le fléau porte diverses pièces de réglage ; l'une sert pour le micromètre, dont la position doit être soigneusement déterminée ; les autres sont employées pour modifier la longueur des bras, la position des couteaux et celle du centre de gravité du fléau.

Pour faire une pesée avec cet appareil, on commence, comme de coutume, à l'aide d'une série de poids ; mais on s'arrête dans les essais successifs au poids de 100 milligrammes, en laissant le fléau s'incliner sous l'influence de la petite différence de charge, qui reste encore entre les deux plateaux. On lit alors directement sur le micromètre les fractions de décigramme à l'aide du microscope réticulaire. L'approximation peut atteindre, à la lecture, le 1/10e de milligramme.

Les avantages de ce système peuvent se résumer ainsi :

1° Il permet d'éviter l'emploi des subdivisions du décigramme, c'est-à-dire la partie la plus délicate d'une pesée ordinaire ;

2° Sous l'influence de l'amortissement, le fléau occupe en quelques secondes sa position d'équilibre ;

3° Le centre de gravité du fléau se trouvant placé plus bas que dans les autres balances, il en résulte : une grande rapidité dans les oscillations, l'indépendance de la sensibilité et de la charge, mais par contre une diminution de sensibilité ; cette dernière conséquence est heureusement contrebalancée par l'observation micrométrique.

La balance Curie fournit donc des résultats très satisfaisants au point de vue de la rapidité ; on devra seulement éviter les changements de température dans l'intérieur de la cage, lorsque l'on aura à déterminer les variations de poids d'une même substance à des intervalles plus ou moins éloignés (dosage de l'humidité) ; il sera utile, dans tous les cas, de

contrôler avant chaque essai la position du réticule par rapport au 0 du micromètre.

Les avantages attachés à l'emploi de la balance apériodique n'existent d'ailleurs que pour une lecture de poids ; l'usage d'un trébuchet ordinaire sera plus pratique lorsque l'on devra peser une quantité déterminée de matière à analyser.

Récemment, A. Collot a proposé l'emploi d'un dispositif à projection lumineuse dans le but d'exalter la sensibilité d'une balance, que l'on aura d'abord atténuée par un abaissement du centre de gravité du fléau, pour en accélérer les oscillations et par conséquent abréger la longueur des pesées.

L'appareil optique, que l'on peut fixer à n'importe quelle

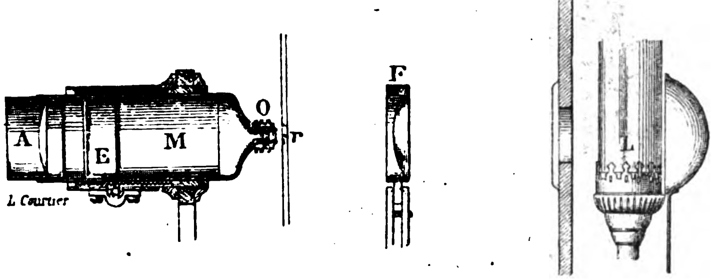


Fig. 91.

balance de précision, se compose (fig. 91) d'un microscope M, pourvu d'un objectif O dirigé sur un réticule fixé à l'aiguille de la balance et d'un oculaire A derrière lequel on place un écran transparent E. La source lumineuse L (lampe à gaz ou lampe électrique) éclaire vivement à l'aide d'une lentille F le réticule de l'aiguille.

Pour exécuter une pesée à l'aide d'une balance munie de cet appareil (fig. 92), on établit d'abord l'équilibre approximativement avec des poids marqués jusqu'au décigramme ; puis on observe, sur le cadran divisé que toutes les balances possèdent en face la pointe de leur aiguille, la différence entre le nombre de divisions parcourues par l'aiguille à droite et à gauche du zéro. Cette différence, multipliée par une constante spéciale à chaque balance, détermine les centigrammes et milligrammes

qu'il faut ajouter aux poids déjà placés pour obtenir une deuxième approximation. A ce moment, on ferme la porte de la cage et, après avoir provoqué l'oscillation du fléau, on lit la différence entre les divisions parcourues, à droite et à gauche du zéro, par l'image du réticule de l'aiguille projetée cette fois sur le cadran transparent de l'appareil optique. Cette nouvelle différence permet de déduire immédiatement, à l'aide d'un

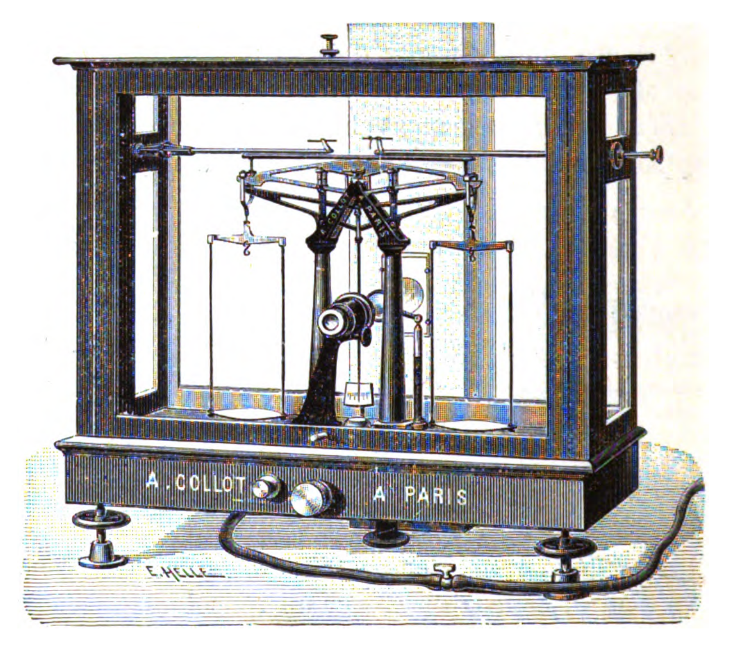


Fig. 92.

autre multiplicateur, la position que doit occuper le cavalier sur sa règle pour obtenir l'équilibre parfait, que l'on devra vérifier ensuite.

Une pesée faite par cette méthode demande, si l'on y est suffisamment exercé, environ quatre fois moins de temps qu'à l'aide d'une balance ordinaire.

Dans un autre ordre d'idées, mais toujours en poursuivant le but d'économiser, par la suppression des poids divisionnaires, le temps consacré aux pesées, Serrin a proposé l'emploi d'un nouvel appareil qu'il a appelé le ***pondérateur***.

Le *pondérateur* consiste essentiellement en une chaîne fine (fig. 93) suspendue par l'une de ses extrémités à l'une des branches du fléau et par l'autre à un curseur glissant sur une colonne verticale graduée. Le tout est disposé de façon que l'équilibre des plateaux existe, aussi bien lorsque le curseur est en haut de la colonne que lorsqu'il est en bas, avec cette différence que dans le premier cas il n'y aucun poids et dans le second cas il y en a un de 100 milligrammes dans le plateau opposé à la chaîne ; si l'on divise en 200 parties égales le chemin parcouru par le curseur, chacune des divisions représente un demi-milligramme.

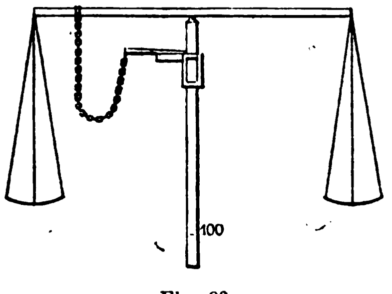


Fig. 93.

Dans les balances construites sur les indications de Serrin, on équilibre approximativement la substance, dont on veut connaître le poids, et l'on remplace ensuite la manœuvre délicate des subdivisions du décigramme par celle d'un curseur placé à l'extérieur de la cage, que l'on peut maintenir fermée pendant ce temps.

Les pesées effectuées par cette méthode sont assez rapides, mais ne peuvent atteindre le degré d'approximation que les dispositifs précédents sont susceptibles de fournir.

Pour éviter la détérioration des balances de précision, il convient de les placer, autant que possible, dans une pièce voisine du laboratoire, mais isolée et à l'abri de toutes les vapeurs qui s'y dégagent. Lorsqu'on ne dispose pas d'une place distincte, il est nécessaire de préserver toutes les parties métalliques, autres que celles en platine, et surtout les pièces en fer ou en acier par une dorure galvanique. A cette condition les instruments peuvent se conserver intacts pendant un temps très long et presque indéfini. Il est bon de prendre la même précaution pour éviter l'altération des poids en laiton.

CHAPITRE IX

OPÉRATIONS DE VOIE SÈCHE

Toutes ces opérations sont fondées sur l'emploi de la chaleur, mais dans des conditions variées.

Tantôt on se sert de la chaleur seule, sans intervention de gaz ou d'autres matières étrangères pour faire une *calcination* pure et simple. Tantôt le contact de l'air détermine une oxydation, c'est ce qu'on appelle le *grillage*, ou, lorsqu'il s'agit de combustibles, l'*incinération*. Parfois on soumet l'essai à l'action de gaz ou de vapeurs destinés à produire une autre transformation, par exemple la ***réduction*** ou la ***carburation***, la ***sulfuration***, la *chloruration* d'une substance.

Dans d'autres cas, on se propose d'obtenir un changement d'état des corps, soit la *fusion* d'une matière solide, soit la *distillation* d'une matière volatile.

Mais on peut aussi, pour un changement d'état et notamment pour la fusion, faire intervenir des réactifs propres à modifier l'état d'oxydation ou l'état de combinaison des substances; on emploiera par exemple des oxydants gazeux ou solides dans la scorification, la coupellation, la fusion oxydante, ou bien des réducteurs, des sulfurants ou de simples fondants, destinés soit à augmenter la fusibilité des substances primitives, soit à produire certaines combinaisons, qui se prêtent mieux aux opérations ultérieures.

Nous aurons à étudier successivement :

Les *fourneaux* à charbon et à gaz usités dans les laboratoires;

Les *supports* et surtout les *vases* destinés aux différentes opérations de voie sèche;

La conduite des opérations, que nous distinguerons en : *calcination* proprement dite, *calcination oxydante* (incinération, grillage, etc.), *calcination réductive*, *calcination sulfurante*, *chlorurante*, etc.;

Distillation sèche avec sublimation ou avec décomposition;

Fusion simple et fusion avec réactifs *oxydants*, *réducteurs*, *sulfurants*, *concentrants*, ou enfin *fondants*.

---

§ 22.

MOYENS DE CHAUFFAGE

FOURNEAUX A CHARBON ET FOURNEAUX A GAZ

Jusque vers 1860, on ne se servait guère que du charbon et du coke; depuis cette époque l'emploi du gaz s'est de plus en plus répandu et l'on peut dire qu'aujourd'hui il s'est substitué à l'ancien mode de chauffage dans presque tous les laboratoires.

Il est cependant utile aux chimistes de savoir travailler avec des fourneaux au charbon, qu'ils peuvent se trouver obligés d'employer dans certaines localités, non encore pourvues de gaz d'éclairage, ou bien au cours de voyages d'exploration, où il n'est possible d'avoir que des ustensiles facilement trans-

portables et des combustibles pris sur place. Aussi est-il bon de conserver l'usage du charbon dans les laboratoires d'enseignement, à côté des appareils à gaz. Les élèves s'accoutument ainsi à des soins qu'ils soupçonneraient à peine et qu'ils trouveraient fastidieux, s'ils n'avaient jamais employé que le gaz.

Le *charbon de bois* est léger, poreux, brûle aisément et ne permet pas d'obtenir des températures très élevées; il donne facilement naissance à de l'oxyde de carbone, qu'il faut éviter avec soin de laisser répandre dans l'atmosphère du laboratoire; ses cendres sont alcalines et facilitent la fusion des silicates alumineux, dont sont formés les creusets de terre et de porcelaine, ce qui limite encore son emploi pour un chauffage très énergique.

Le *coke* est plus dense que le charbon de bois et donne des cendres beaucoup moins alcalines, généralement au contraire siliceuses ou argileuses et peu fusibles; pour ce double motif, il convient mieux à la production des hautes températures locales, par exemple pour le chauffage des creusets.

Le *charbon des cornues à gaz*, produit par la décomposition des hydrocarbures, est encore plus dense que le coke et beaucoup plus pur; il ne laisse pas de cendres. Il mérite donc d'être préféré pour produire des températures très élevées; mais il brûle encore plus difficilement que le coke, pour lequel il faut déjà un tirage très actif.

Le *gaz* obtenu par la distillation de la houille, est à la disposition des chimistes dans la plupart des villes de quelque importance; on le fabrique même dans un certain nombre d'usines pourvues de laboratoires. Il présente sur les autres combustibles des avantages incontestables : allumage très facile et rapide, régularité du chauffage pour des températures très modérées, comme pour des températures très élevées, et pendant un temps même très long ; facilité d'emploi dans les circonstances les plus variées ; un dernier avantage, qui est des plus importants pour l'analyse, est la grande propreté qu'il permet de conserver à tout instant.

Nous donnerons quelques détails sur les fourneaux à charbon et à gaz, en insistant de préférence sur ceux que l'on emploie pour la production de hautes températures et beaucoup moins sur les fourneaux à charbon d'usage courant, qui sont bien connus et décrits dans divers ouvrages (1).

1° Fourneaux à charbon portatifs.

Le *fourneau à bassine*, muni de deux oreilles ou d'une queue en terre et d'une grille en fer ou en fonte (fig. 94), est employé pour chauffer, soit les vases soutenus au-dessus des charbons, soit les creusets, qui y sont enfoncés.



Fig. 94.

Le *fourneau à réverbère* ou à *dôme* (fig. 95) permet d'atteindre des températures plus élevées pour les creusets et convient aussi pour chauffer des cornues, grâce à la présence du dôme, qui renvoie la chaleur vers le dessus du vase et permet d'y accumuler des charbons incandescents.

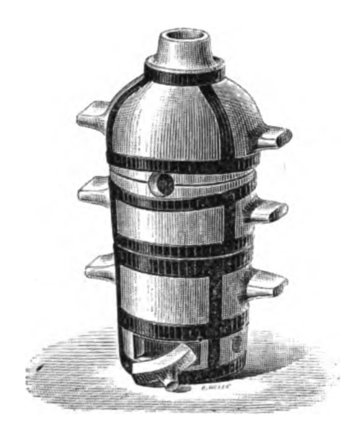


Fig. 95.

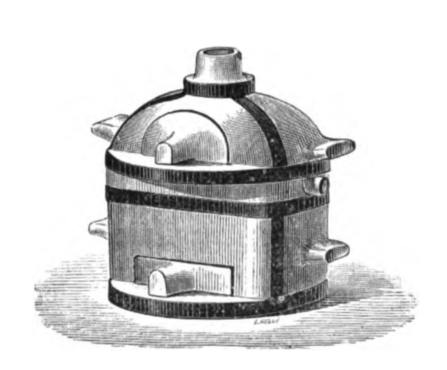


Fig. 96.

Le *fourneau à tubes*, qui est un fourneau à réverbère allongé,

(1) Voir notamment les *Manipulations de chimie* d'Em. Jungfleisch (J.-B. Baillière et fils, 1886. Paris).

(fig. 96) est destiné à recevoir des tubes réfractaires, soit en fer, soit en terre cuite ou en porcelaine, souvent protégés par une couche de lut argileux; la partie moyenne du tube est entourée de charbons en ignition et les extrémités sortent du fourneau.

Les tubes de verre, qui ne peuvent être portés au delà du rouge cerise et que l'on protège par une feuille de cuivre

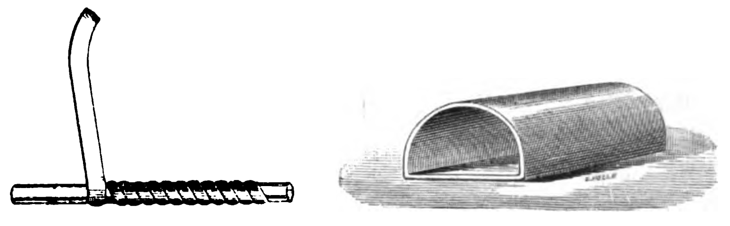


Fig. 97. Fig. 98.

mince roulée en spirale (fig. 97), sont chauffés sur des grilles très allongées, avec cloisons verticales et écrans mobiles en tôle repliée et profondément échancrée, que l'on pose à cheval sur le tube.

Le *fourneau à moufle* ou *fourneau de coupelle* (fig. 99) est une sorte de réverbère, disposé de manière à recevoir un *moufle* ou coffret demi-cylindrique (fig. 98) en terre réfractaire, fermé au fond et ouvert en avant. Une porte mobile en terre se pose à volonté devant l'ouverture, qu'elle ne ferme jamais exactement. Le moufle, dans lequel se placent les vases à chauffer, permet de les isoler complètement, non seulement du combustible (charbon ou coke), mais aussi des gaz de la combustion. Grâce au tirage qui s'exerce par la cheminée du fourneau, le moufle est toujours alimenté d'air venant du dehors par l'ouverture antérieure; une partie de

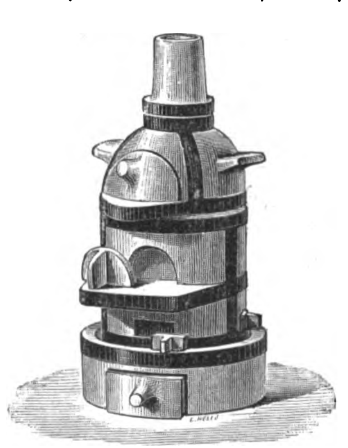


Fig. 99.

cet air est même aspirée vers le foyer par quelques fentes étroites pratiquées dans les parois latérales du moufle.

Les *fourneaux à soufflet* ou à *courant d'air forcé* permettent d'obtenir des températures beaucoup plus élevées que les fourneaux précédents, suffisantes pour fondre le fer et même le platine. Tel est le petit fourneau mobile, dont *H. Deville* a donné le type (fig. 100). Il se chauffe avec du coke ou du charbon de cornues à gaz, cassé en fragments gros comme des noix et séparé de la poussière. La densité de ces charbons permet d'obtenir une température beaucoup plus élevée; il reçoit l'air venant d'un soufflet, d'un ventilateur ou d'un gazomètre.

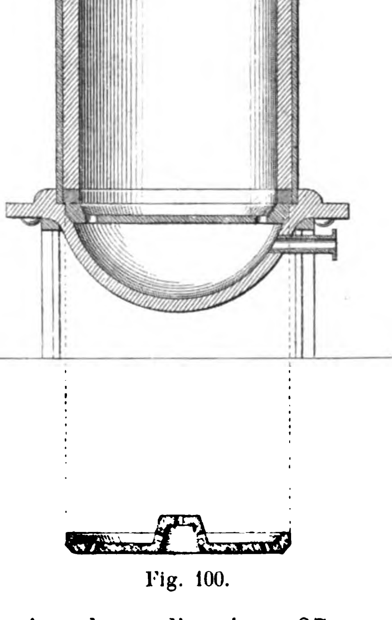


Fig. 100.

Le cylindre en tôle, garni intérieurement de terre réfractaire, haut d'environ 27 centimètres et large de 20 centimètres, est posé sur une sorte de chaudière en fonte, supportée elle-même par une couronne avec quatre pieds. Une plaque de fer sépare le cylindre de la chaudière; l'air est injecté dans celle-ci par un ajutage latéral et pénètre dans le cylindre par une série de trous percés sur le pourtour de la plaque. On peut donner aux trous une direction légèrement convergente et former au centre de la plaque un tronc de cône percé de 4 trous, sur lequel on place

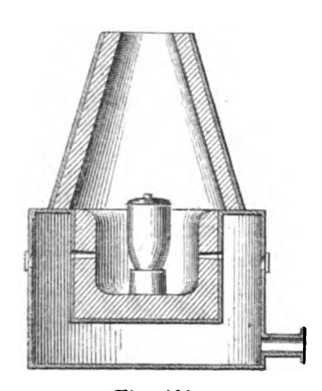


Fig. 101.

un creuset renversé, servant de support au creuset de fusion (Walch).

Une autre disposition donnée par *Sefström* au fourneau à vent forcé consiste en une boîte cylindrique en tôle, où l'air est introduit par un ajutage latéral (fig. 101) ; elle porte une autre boîte plus petite, de 30 à 35 centimètres de diamètre, garnie intérieurement de terre réfractaire et surmontée d'une cheminée tronc-conique également revêtue de terre réfractaire. Six ou huit tuyères traversent la paroi latérale de la cuve, au centre de laquelle est placé le creuset, qui doit être toujours protégé contre le courant d'air par une couche de coke en ignition de 5 centimètres environ d'épaisseur ; le fond intérieur du creuset doit être dans la partie la plus chaude du four, vis-à-vis des tuyères, que l'on peut observer grâce à de petites lames de verre ou de mica transparent, mastiquées sur le pourtour de la boîte dans l'axe des tuyères.

2° Fourneaux à charbon fixes.

Les fours destinés à la calcination ou à la fusion, que l'on désigne ordinairement sous le nom de *fourneaux à vent*, sont souvent établis dans l'épaisseur des massifs en briques qui forment les paillasses des laboratoires.

Comme exemple pour des températures modérées, nous prendrons l'un des fourneaux ordinaires de l'École des mines de Paris (fig. 102).

La cuve est cylindrique, de diamètre variable pour répondre à différents besoins (20^{cm} ou 30^{cm}) ; le cendrier est muni d'une porte à coulisse, donnant entrée à l'air ; la grille à charbon, en fonte, peut être facilement changée et, suivant son diamètre, placée à une profondeur plus ou moins grande, afin que l'on ait la faculté d'enfoncer plus ou moins les creusets au milieu des charbons. Le tirage est obtenu tantôt au moyen d'une cheminée mobile en tôle reposant sur le pourtour de la cuve, tantôt par une cheminée fixe, réunie à la cuve par un rampant assez large. Il faut que l'on puisse découvrir le creuset, pour

surveiller l'opération et y introduire au besoin un instrument ou un réactif, et que l'on puisse aussi chauffer plus rapidement et plus fortement, en fermant la cuve par un couvercle en tôle ou un carreau réfractaire.

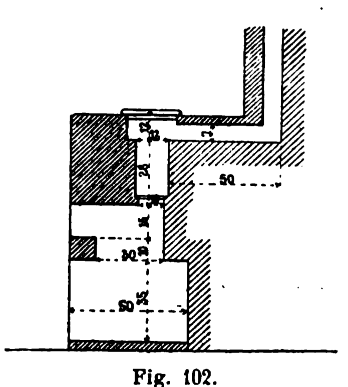


Fig. 102.

La figure 103 est la coupe d'un four à vent imité de celui de l'Académie des mines de Przibram et destiné à produire des effets calorifiques plus énergiques. La cuve est à peu près carrée ; elle a environ 33 centimètres de côté et 45 centimètres de profondeur entre le rampant, qui est incliné, et la grille formée de barreaux de fer indépendants et mobiles. Le couvercle en terre réfractaire avec armatures en fer se soulève au moyen d'une chaîne et d'un contrepoids. Le cendrier se ferme à volonté par une porte glissant dans des rainures. Une ouverture dans la partie antérieure permet de retirer du feu l'un des creusets, sans attendre la fin de l'opération ; cette ouverture est ordinairement fermée par des briques, que l'on enlève pour faire passer la pince au moyen de laquelle on saisit le creuset.

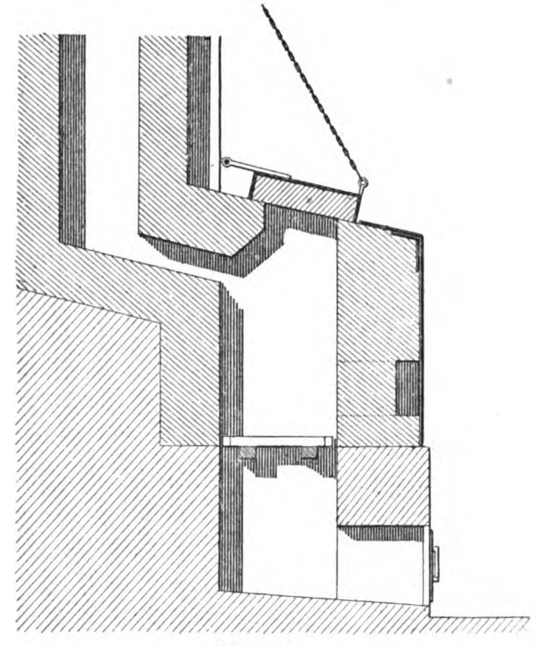


Fig. 103.

La figure 104 représente le fourneau à vent dit *four à essais de fer* de l'École des mines de Paris. Le corps de fourneau est prismatique, il me-

sure 33 centimètres sur 33, et peut recevoir quatre creusets. Ceux-ci sont posés sur une grille à barreaux mobiles de 3 centimètres de côté, disposée au-dessus d'un vaste cendrier de 20 centimètres de hauteur, où l'air arrive par deux larges ouvertures. Le fourneau a 55 centimètres de profondeur jusqu'à la grille; il est recouvert de plaques de fonte sur les-

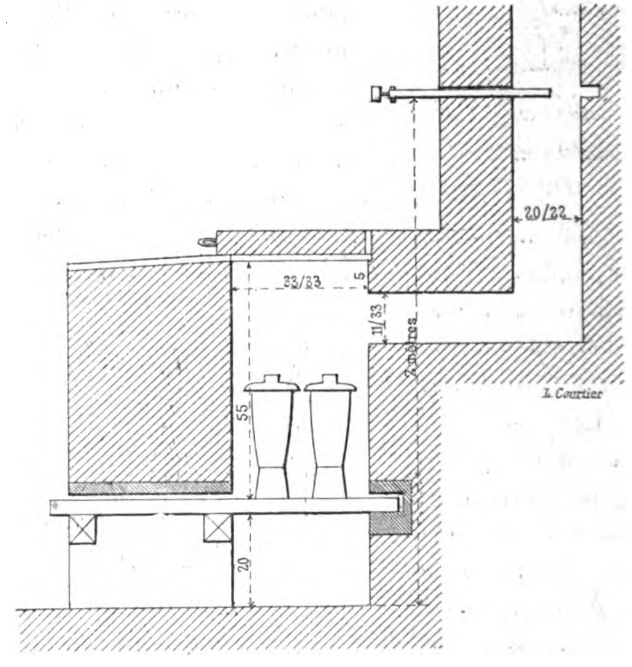


Fig. 104.

quelles glisse le couvercle formé d'une brique entourée d'un cadre en fer muni d'un anneau.

Le rampant a 11 centimètres sur 33, et communique avec une cheminée de 20 centimètres de côté. Pour avoir un tirage énergique la hauteur de cette dernière doit atteindre 12 mètres au moins. Un registre en fonte glissant dans des rainures en tôle, à 2 mètres environ de hauteur au-dessus du sol, sert à régler le tirage.

Quelle que soit la forme des *fours à vent* destinés à produire

de très hautes températures, il importe de réaliser les conditions suivantes. La maçonnerie doit être soutenue par des armatures en fer ; la cuve, le rampant et le bas de la cheminée doivent être construits en matériaux très réfractaires ; la cheminée doit avoir au moins 10 ou 12 mètres de hauteur ; sa section doit être égale environ au tiers de celle de la cuve, celle-ci

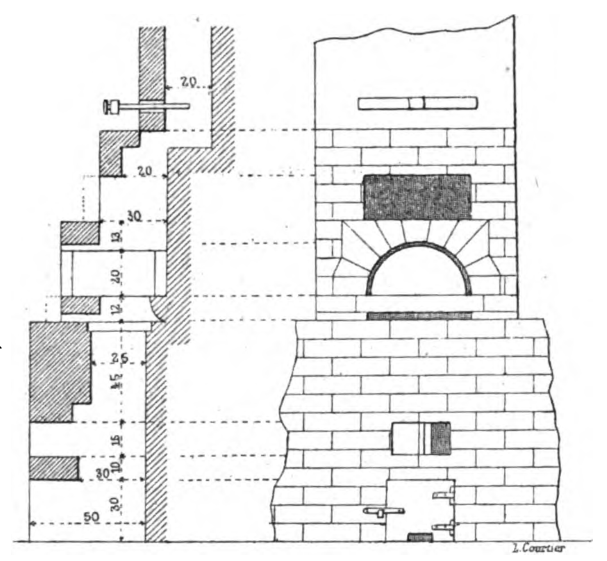


Fig. 105.

étant d'ailleurs déterminée par la dimension et le nombre des creusets que l'on doit y placer ; la grille du foyer doit être formée de barreaux de fer assez hauts, mobiles, mais à écartement fixe, pour que les creusets soient bien assis et ne risquent pas d'être renversés par le mouvement des barreaux qui les supportent ; les barreaux doivent pouvoir se dilater sans presser sur les parois de la cuve. Enfin, il est essentiel que l'on puisse régler la quantité d'air qui traverse la cuve, soit au moyen d'une porte à coulisse, qui ferme plus ou moins le cendrier, soit au moyen d'un registre, par lequel on réduit à volonté la section de la cheminée.

Les *fourneaux à moufles* destinés aux calcinations ou fusions oxydantes (grillage, incinération, scorification, coupella-

tion, etc.), présentent toujours les mêmes dispositions essentielles, qu'ils soient mobiles ou fixes ; mais ces derniers peuvent être de plus grandes dimensions et recevoir un plus grand nombre de vases à la fois, ce qui n'est pas sans importance, surtout lorsque plusieurs chimistes travaillent dans le même laboratoire ou lorsqu'un seul chimiste doit conduire à la fois un grand nombre d'opérations à la fois.

La figure 105 donne la coupe verticale de l'un des fourneaux à moufle de l'École des mines de Paris.

3° Appareils à gaz.

Le gaz de houille est distribué dans les laboratoires à l'aide d'une canalisation fixe, qui se termine en général par des tubes en fer étiré, sur lesquels on a vissé des robinets de distance en distance. Des tuyaux en caoutchouc servent ordinairement à relier ces robinets aux ajutages des appareils à gaz ; les uns et les autres sont munis à cet effet d'une série de rainures et de renflements circulaires, avec lesquels les parois élastiques du caoutchouc forment un joint étanche et assez résistant.

Les appareils à gaz sont très nombreux et très variés. Nous nous bornerons à signaler quelques-unes des dispositions les mieux conçues, répondant aux différents besoins des laboratoires d'analyse.

On se sert quelquefois des appareils de chauffage à flamme éclairante, où le gaz arrive sans mélange d'air jusqu'à une série de très petits orifices de sortie ; ces orifices sont en grand nombre à la partie supérieure d'un tube de cuivre en spirale ou de deux ou trois tubes circulaires, à quelque distance au-dessous du vase à chauffer. Ces appareils permettent d'obtenir, avec des flammes très basses, un chauffage très doux ; dans ces conditions, la combustion du gaz se fait à l'air d'une manière complète et il n'y a pas de dépôt de charbon sur les vases.

Mais, pour un chauffage actif, on a toujours recours aux

brûleurs à mélange de gaz et d'air, dont l'invention est due à Bunsen (1855).

Brûleurs à mélange d'air et de gaz.

Nous avons déjà fait connaître, à l'occasion des essais pyrognostiques, le principe et la disposition du *brûleur Bunsen.*

Nous rappellerons seulement ici que le gaz, arrivant à la base du brûleur par un petit orifice cylindrique ou, de préférence, en forme d'étoile à trois branches, entraîne l'air, qui entre par deux orifices opposés et avec lequel il se mélange. La flamme qui se produit à l'extrémité du brûleur est bleuâtre,

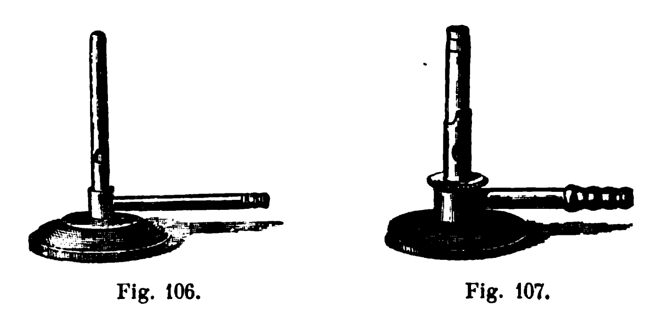


Fig. 106. Fig. 107.

très peu éclairante, mais très chaude, grâce à la pression et à la vitesse du gaz.

Le *brûleur simple* (fig. 106), sans virole destinée à régler l'admission de l'air, ne doit être employé que si le gaz arrive avec une pression d'au moins 2 ou 3 centimètres d'eau, sans quoi la flamme rentrerait de l'extrémité à l'intérieur du brûleur et le gaz continuerait à brûler avec une petite flamme éclairante à la base du brûleur. Il convient de donner au tube une assez grande longueur et un diamètre assez réduit, pour éviter le plus possible ce déplacement de la combustion, qui annulerait complètement l'effet de l'appareil. La flamme bleuâtre est à peu près invariable pour un même brûleur.

Le *brûleur à virole* (fig. 107) permet au contraire de faire varier la vitesse et la dimension de la flamme. Une virole mobile, portant deux orifices opposés, à la même hauteur que

ceux du tube fixe, peut se placer à volonté de manière à fermer plus ou moins ceux-ci ou à les découvrir, ce qui permet de diminuer la quantité d'air entraînée par le gaz. On peut alors, en agissant sur le robinet, diminuer également la vitesse du gaz, mais à la condition de conserver une propor-

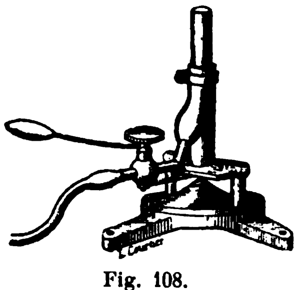


Fig. 108.

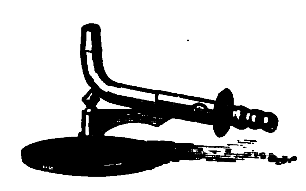


Fig. 109.

tion convenable pour que le mélange ne soit pas explosif et que la flamme ne rentre pas dans le tube.

On peut, d'ailleurs, comme l'a fait Wiesnegg (fig. 108), relier les mouvements de la virole à ceux du robinet, de manière à régler du même coup l'admission de l'air et celle du gaz.

Le brûleur de Bunsen a été appliqué à un grand nombre d'appareils, soit en modifiant la forme du bec, soit en groupant une série de becs en vue d'un mode de chauffage spécial.

Le brûleur peut être couché et recourbé (fig. 109) de façon à avoir peu de hauteur et à pouvoir être introduit sous des vases à supports peu élevés (*Berthelot*).

Il peut recevoir des couronnements ou *têtes de becs* (fig. 110) destinés soit à étaler la flamme et à lui donner une faible épaisseur, soit à la diviser en une série de petits jets verticaux ou horizontaux, qui permettent de chauffer moins fortement et sur une plus grande surface, soit à la couvrir d'une toile métallique, avec laquelle il est possible de réduire encore davantage la vitesse du courant gazeux dans le brûleur et d'obtenir une flamme plus courte.

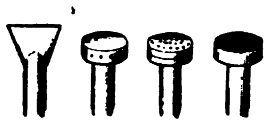


Fig. 110.

Le groupement de trois brûleurs Bunsen, aboutissant dans

une couronne creuse (fig. 111), donne une flamme circulaire très commode pour chauffer vivement un creuset ou une capsule de dimensions ordinaires. C'est ce qu'on nomme souvent le *bec Berzélius*. On y adapte ordinairement un support à trois branches horizontales, sur lesquelles on peut placer une cheminée en tôle à créneaux; cette cheminée sert à la fois à protéger la flamme contre les courants d'air, en la rendant ainsi plus régulière et plus fixe, et à porter le triangle, sur lequel on pose le creuset ou la capsule.

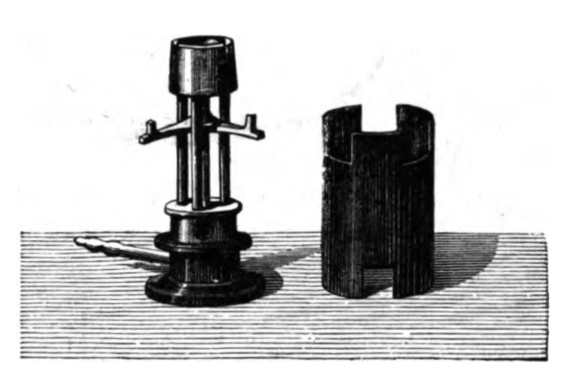


Fig. 111.

On peut chauffer de plus grandes surfaces (comme celles de grandes capsules ou de fioles de dimensions quelconques), en employant des fourneaux en tôle ou en fonte, qui servent de supports aux vases et dans lesquels se trouvent, à une profondeur convenable, soit une série de becs Bunsen, soit un brûleur à couronne construit sur le principe du brûleur de Bunsen. C'est ce qu'on trouve réalisé dans les modèles de *Wiesnegg* (fig. 112) et de *Bengel* (fig. 113). Dans l'un et dans l'autre, le

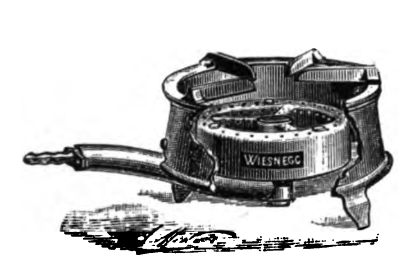


Fig. 112.

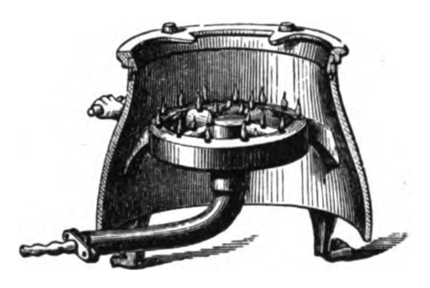


Fig. 113.

gaz d'éclairage arrive par un ajutage horizontal, auquel est adapté le tuyau en caoutchouc; l'ajutage s'ouvre dans un tube plus large et muni en dessous d'un trou circulaire assez grand pour l'admission de l'air; le mélange des deux gaz s'effectue dans le tube et, en présentant une allumette, on enflamme tous les jets, dont on régle la hauteur avec le robinet. On est exposé à une rentrée de la flamme et à une combustion au bout de l'ajutage, si l'on cherche à trop réduire la longueur de la flamme. Quand on l'éteint tout à fait, on entend une petite détonation, due à l'inflammation du mélange de gaz et d'air dans l'intérieur du tube où se fait le mélange.

Le groupement des brûleurs à flamme aplatie est utilisé pour le chauffage des tubes et des moufles.

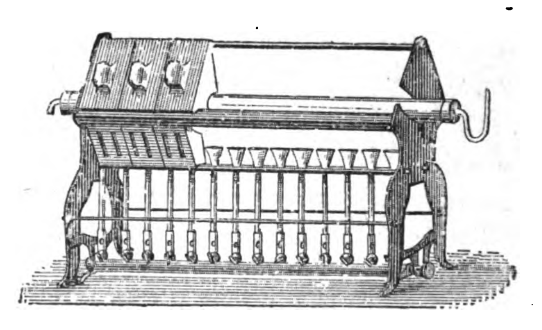


Fig. 114.

Les *grilles à gaz*, que l'on emploie constamment aujourd'hui pour les analyses organiques et qui servent aussi dans les analyses minérales pour obtenir, soit des distillations, soit des combustions ou des combinaisons à haute température, sous l'influence d'un courant gazeux approprié, sont composées d'une *rampe* horizontale (fig. 114), portant une série de brûleurs Bunsen; ces brûleurs sont terminés par des becs aplatis, donnant lieu à une flamme à peu près ininterrompue sous le tube à chauffer, qui, de plus, est protégé contre les courants d'air et le rayonnement par quatre rangées de pièces en terre réfractaire de forme convenable. On peut obtenir à volonté une intensité de chauffage différente d'une partie à une autre du tube, en agissant sur les robinets des brûleurs, qui sont indépendants.

Les *moufles* en terre de petites dimensions peuvent très

bien être chauffés au moyen d'une série de becs aplatis, prenant naissance sur une rampe placée dans la direction de l'axe du moufle (fig. 115). Les flammes peu épaisses et parallèles entre elles donnent une combustion plus complète et une température plus élevée que les flammes cylindriques; elles sont d'ailleurs enveloppées par la chemise cylindrique du fourneau avant de se rendre à la cheminée, ce qui facilite beaucoup le chauffage du moufle; on laisse la porte fermée aussi longtemps que possible, pour empêcher les déperditions de chaleur.

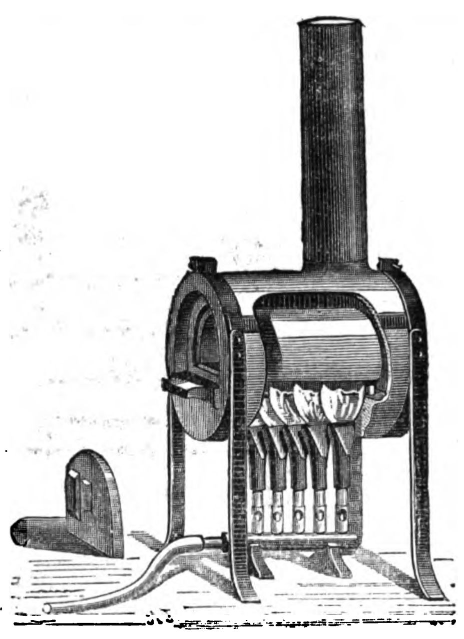


Fig. 115.

Ces fourneaux servent aujourd'hui très souvent pour l'incinération des filtres, le grillage des matières et même la coupellation du plomb.

Les *fourneaux à moufles*, du *système Perrot*, sont de plus grandes dimensions et disposés différemment); le moufle est entouré, non seulement par l'enveloppe concentrique du four, mais par une première chemise en terre réfractaire de forme cylindrique, dont l'axe se confond aussi avec celui du moufle (fig. 116).

La paroi postérieure du four est percée d'un trou assez large, vis-à-vis duquel viennent se placer les extrémités convergentes de six tubes recourbés, fonctionnant comme des brûleurs Bunsen. Ces tubes sont fixés sur le compartiment supérieur d'une boîte en tôle, dans lequel on règle l'entrée de l'air par un tiroir unique. A la base de ces tubes se trouvent autant

d'ajutages fins, par lesquels le gaz admis dans le compartiment inférieur est lancé dans les tubes en entraînant l'air (voir la figure).

Pour chauffer le moufle, on en sépare la boîte ; on ouvre le robinet de la conduite de gaz communiquant avec l'appareil, et on s'assure, au moyen d'un petit manomètre à eau placé sur la conduite, que la pression est de 15 à 20 millimètres ; on

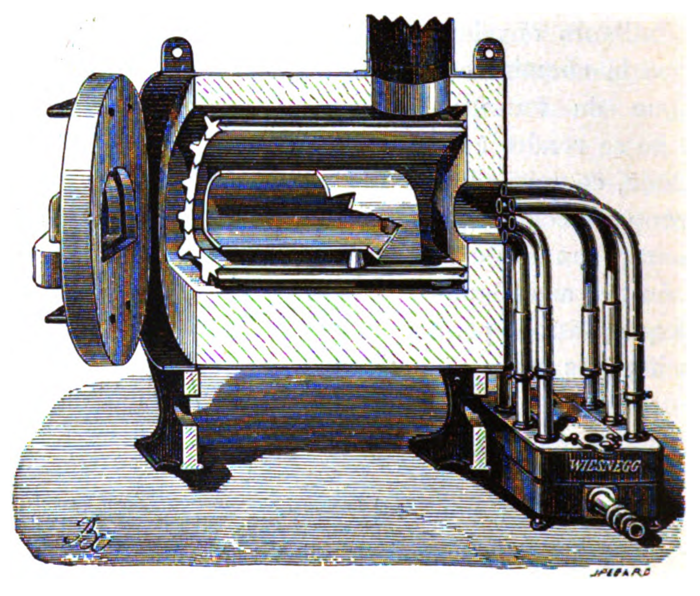
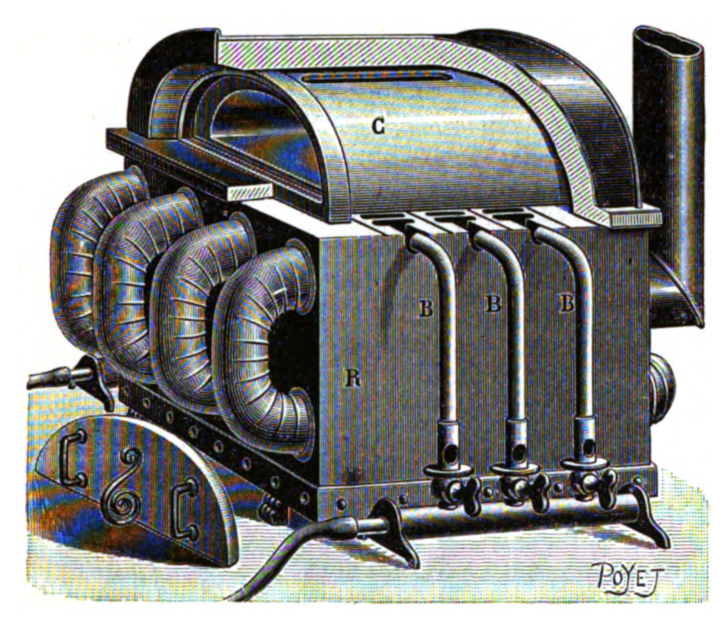


Fig. 116.

allume le gaz sortant des brûleurs et on règle le tiroir de manière à avoir une flamme bleue ; puis on met la boîte en place, de telle façon que les orifices des becs soient à 2 ou 3 centimètres seulement du trou postérieur du fourneau et que les flammes viennent frapper le fond du moufle. On règle le tirage du fourneau en manœuvrant la clef de la cheminée.

Le moufle, qui doit être resté fermé, est assez chaud pour la coupellation au bout de 15 à 20 minutes. On peut alors maintenir le four à une température uniforme, en réduisant la consommation, et, pour cela, agissant sur le tiroir à air, sur le robinet du gaz et sur la clef de la cheminée.

La facilité avec laquelle on chauffe l'appareil et maintient la température voulue pendant tout le temps nécessaire, la propreté du travail, enfin la modicité des dépenses et la rareté des réparations, sont de sérieux avantages pour ce four-



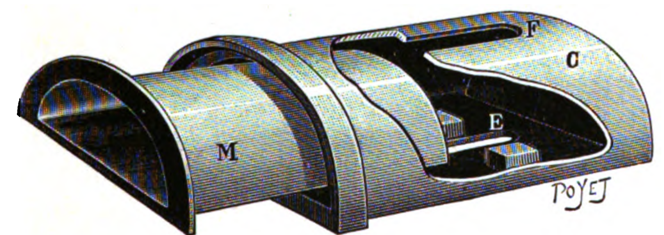


Fig. 117.

neau à moufle, comparativement aux moufles à charbon et à coke.

Le four à moufle imaginé par *Emilio Damour* et construit par Adnet, permet de chauffer de petites pièces céramiques et d'effectuer les coupellations dans des conditions plus favorables encore, tant au point de vue de la consommation

du gaz qu'à celui de l'obtention des hautes températures.

Il comprend essentiellement : 1° une boîte à récupération R (fig. 117) qui porte à 600° l'air destiné à la combustion du gaz ; 2° une cloison C parallèle à la voûte et placée à une certaine distance de la paroi du moufle M. La flamme produite par deux séries de brûleurs B, placées latéralement, est d'a-

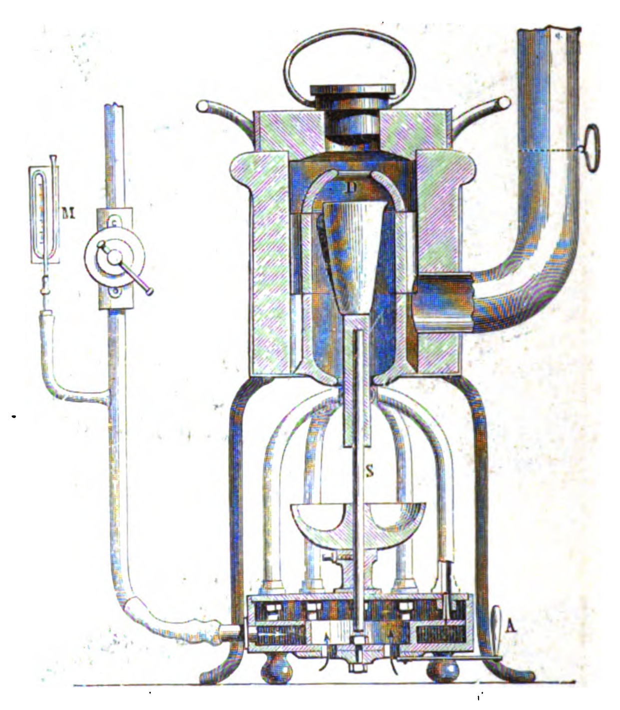


Fig. 118.

bord envoyée vers le sommet du four, se replie ensuite sur elle-même et se dirige contre la paroi du moufle, puis sous la sole. Les produits de la combustion s'échappent par une cheminée qui, pour la bonne marche du four, doit avoir une élévation d'une dizaine de mètres environ,

La température atteint 1.250° et se maintient aisément à ce point. La distribution symétrique des brûleurs et de tous les organes de distribution présente l'avantage de réaliser

une égalité absolue de température entre toutes les parties du moufle.

Le *système Perrot* est très bon pour le chauffage des creusets à haute température. Le gaz est, comme dans le précédent appareil, amené par un tuyau assez gros muni d'un manomètre et fermé par un robinet spécial ; il arrive dans le com-

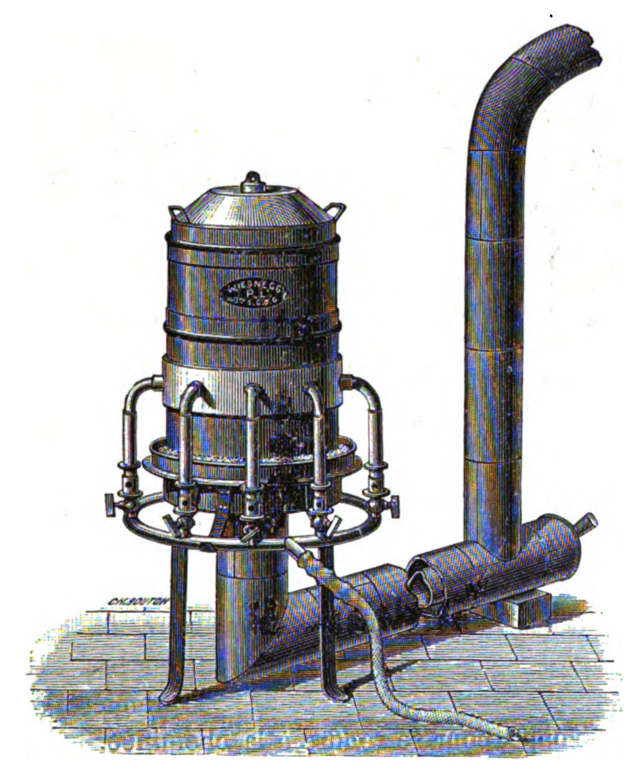


Fig. 119.

partiment inférieur, disposé en couronne, d'une boîte métallique, dont le compartiment supérieur est rempli d'air et communique avec le dehors par la partie centrale, dont on règle toutes les ouvertures à la fois au moyen d'une manette A (fig. 118).

La boîte à air porte six tubes en fer, qui s'élèvent d'abord verticalement, puis se recourbent de manière à présenter tous

leurs orifices supérieurs en face et à quelques millimètres de distance d'une tige solidement établie et enveloppée par un cylindre en argile réfractaire, sur lequel doit être posé le creuset à chauffer. Immédiatement au-dessous de ces tubes et dirigés suivant leur axe se trouvent autant de petits ajutages, par lesquels le gaz est lancé du compartiment inférieur, entraînant, comme dans le brûleur Bunsen, une certaine quantité d'air, avec lequel il se mélange intimement dans les tubes ou à leur extrémité.

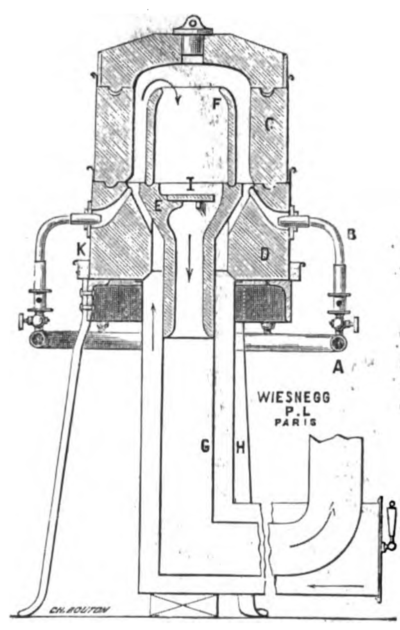


Fig. 120.

Lorsqu'on l'allume à la sortie des tubes, la flamme se replie brusquement autour du manchon réfractaire et pénètre dans la première enveloppe du four, faite de deux pièces réfractaires superposées, au milieu desquelles le creuset a été posé sur le manchon central. Les flammes, après avoir léché le creuset, rencontrent le couvercle en terre réfractaire qui a été posé sur le fourneau, se replient de haut en bas et passent entre la première et la seconde enveloppe, pour se rendre à la cheminée.

Quand le fourneau est allumé, on peut, sans que la flamme sorte, soulever le bouchon en terre réfractaire, muni d'une poignée, qui ferme un orifice central, permettant de surveiller l'opération.

La double enveloppe protège le creuset contre les pertes de chaleur par rayonnement et permet d'atteindre une température d'environ 1.200 degrés en un laps de temps assez court.

Cet appareil et le fourneau à moufle présentent, comme on

le voit, de grandes analogies dans leurs dispositions et dans leur fonctionnement.

Nous signalerons enfin un four à récupération construit par Wiesnegg (fig. 119), et permettant d'atteindre une température de 1600 à 1700°. Le gaz amené par les brûleurs B (fig. 120) se mêle à l'air échauffé par le contact du tuyau G servant à évacuer les produits de la combustion.

Appareils à gaz à vent forcé.

L'emploi de l'air et surtout de l'oxygène à une pression supérieure à la pression atmosphérique permet d'obtenir des

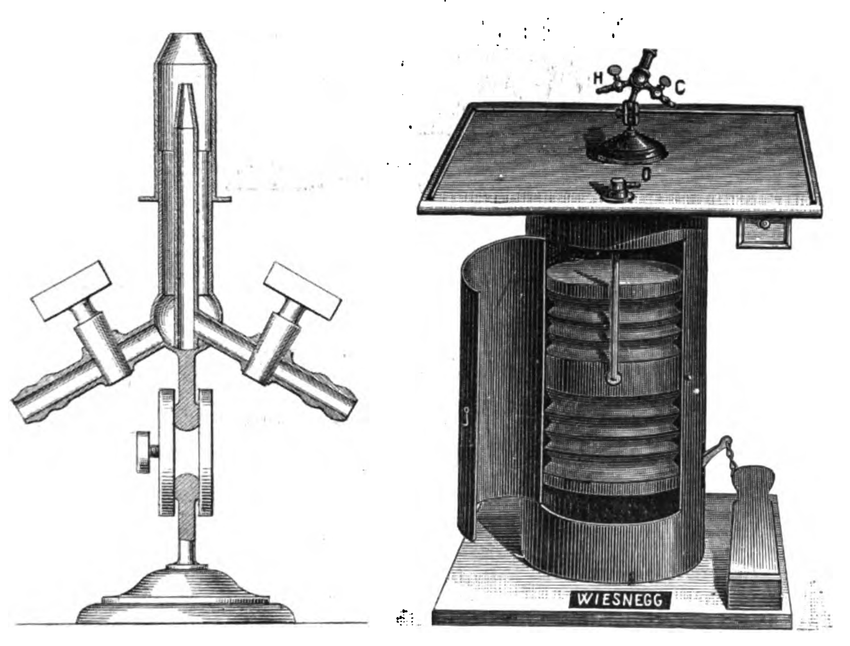


Fig. 121. Fig. 122.

températures plus élevées que par le tirage naturel des fourneaux. Il trouve son application dans quelques appareils.

Le *chalumeau à gaz* se compose de deux tubes concentriques (fig. 121) communiquant, à la base, l'extérieur avec le tuyau amenant le gaz d'éclairage, l'intérieur avec un soufflet, que

l'on fait mouvoir au moyen d'une pédale, comme dans la table d'émailleur (fig. 122), ou avec une lampe ou un ventilateur, ou encore avec un réservoir d'air comprimé. On peut régler les proportions des deux gaz au moyen de deux robinets.

L'ajutage du tube central est vissé sur celui-ci; l'ajutage du tube extérieur glisse sur lui à frottement doux. En l'allongeant,

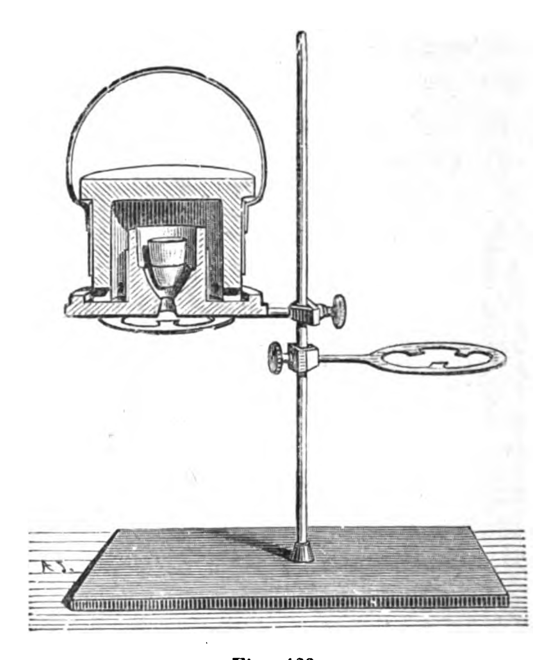


Fig. 123.

on augmente l'espace, où se fait le mélange des gaz, et celui-ci devient plus intime. L'effet contraire s'obtient en enfonçant l'ajutage et rapprochant les deux orifices.

L'appareil est souvent monté sur un pied articulé; on peut alors le déplacer et lui donner la position qu'on juge la plus commode. Muni d'un tube coudé, il peut être adopté pour le chauffage du petit fourneau à double enveloppe de Leclère et Forquignon, représenté ci-contre (fig 123).

Le *chalumeau à oxygène* diffère peu du précédent, sauf qu'il doit toujours être alimenté par un réservoir d'air comprimé ou

un gazomètre chargé de poids. La combustion des gaz se faisant dans un espace beaucoup plus restreint, en l'absence de l'azote qui forme les 4/5 du volume de l'air, et les pertes de chaleur par échauffement de ce gaz jusqu'à la température de la flamme étant évitées par l'emploi de l'oxygène seul, mélangé au gaz combustible, on obtient avec cet instrument des températures beaucoup plus élevées, qui peuvent être nécessaires pour quelques recherches spéciales ; mais on en fait rarement usage dans les fourneaux.

Pour produire la fusion des matières dans des creusets, on se sert souvent, au contraire, de l'air comprimé et du gaz d'éclairage, en produisant le mélange gazeux à quelque distance de l'endroit que l'on veut chauffer.

4° Lampes éolipyles.

Dans les laboratoires non pourvus de gaz d'éclairage, on utilise avantageusement, pour les évaporations et calcinations, l'un des systèmes de lampes éolipyles permettant la combustion du pétrole, de l'essence minérale et de l'essence de térébenthine, réduits en vapeurs dans l'appareil même.

Le réglage parfait de la flamme étant assez difficile à obtenir, ce procédé de chauffage ne permet pas de réaliser une température aussi constante que celle fournie par l'utilisation du gaz.

Les modifications d'intensité que l'on peut faire subir à la flamme par la manœuvre des appareils de réglage, ne peuvent dépasser des limites assez étroites ; aussi chaque système particulier ne comportera généralement qu'un petit nombre d'applications.

Malgré ces imperfections, les lampes éolipyles présentent un intérêt réel en permettant certaines opérations (fusion, calcination, etc.) irréalisables sur un foyer de charbon.

La lampe de *Debray* dont le petit modèle sert à la calcination de faibles quantités de matière, tandis que le grand modèle permet les incinérations dans un four, n'est presque

plus employé aujourd'hui, sa manœuvre étant délicate et exigeant beaucoup de soins.

Les lampes de *Sainte-Claire Deville* permettent la réalisation de températures assez élevées, mais sont difficilement maniables.

La lampe *Primus à flamme intense*, construite par Lequeux, convient fort bien aux calcinations dans de petites capsules. Elle se compose d'un réservoir R (fig. 124) muni d'une ouverture A, par laquelle on introduit le pétrole et que l'on ferme

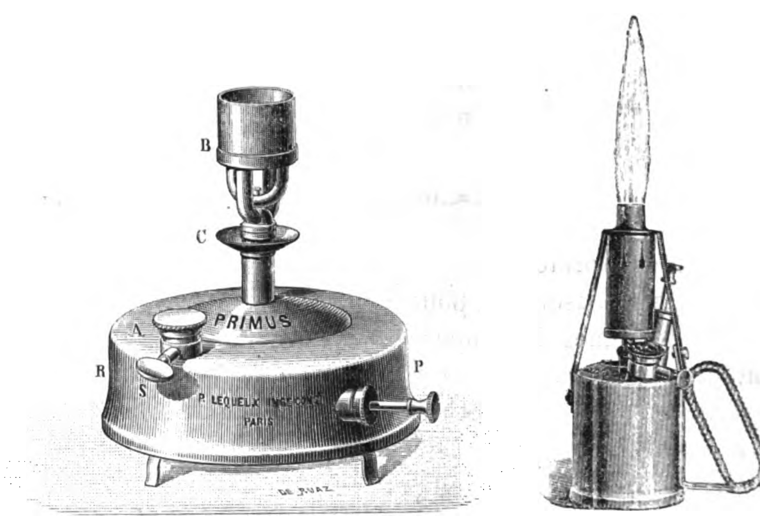


Fig. 124. Fig. 125.

ensuite à l'aide d'un bouchon à vis; d'une coupe C destinée à recevoir quelques centimètres cubes d'alcool au moment de l'allumage; d'un manchon mobile B, permettant de modifier l'allure de la flamme; enfin, d'une pompe P et d'une vis de réglage S. Pour mettre l'appareil en marche, on enflamme l'alcool placé dans la coupe C et l'on serrre la vis S. Lorsque l'alcool est presque entièrement consumé, le fourneau s'allume de lui-même. On peut augmenter l'intensité de la flamme en manœuvrant le piston P; si l'on veut, au contraire, diminuer la flamme, on dévisse de quelques filets la vis S qui obture un petit trou d'échappement d'air placé sur le conduit

et on la revisse aussitôt. Pour éteindre, il suffit de desserrer complètement la vis et de la laisser telle. Lorsque le fourneau n'est pas employé, la vis du ventilateur reste toujours desserrée.

La lampe *Primus à flamme lente*, établie d'une façon analogue, permet l'évaporation, la concentration, de plus ou moins grandes quantités de liquide.

Enfin, la lampe *Etna* à flamme inclinée ou verticale (fig. 125) remplace le chalumeau dans quelques-unes de ses applications : calcinations, fusions au creuset, travail du verre, etc. Ses organes de réglage, son procédé d'allumage et d'extinction sont analogues à ceux de la lampe Primus décrite ci-dessus.

SUPPORTS

Pour les fourneaux au charbon de bois ou au coke, il n'y a guère à signaler que l'utilité de ce qu'on appelle les *fromages*, c'est-à-dire les pièces cylindriques en terre réfractaire (fig. 126) sur lesquelles on pose les creusets. Ces pièces sont indispensables pour tenir les creusets élevés à quelques centimètres de distance au-dessus des grilles par où entre l'air froid. A défaut de cette précaution, on ne parviendrait pas à chauffer assez le fond du creuset pour la plupart des opérations qui exigent une température élevée.

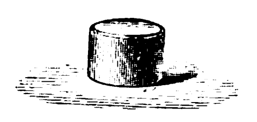


Fig. 126.

Pour chauffer sur la flamme du gaz, il est indispensable de donner au creuset ou à la capsule un support capable de résister à une température longtemps soutenue.

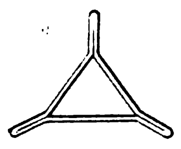


Fig. 127.

On emploie ordinairement un triangle en gros fil de platine (fig. 127) ou, à défaut du platine, qui est assez cher, un triangle en fil de fer, qu'il faut alors envelopper vers le milieu de chaque branche d'un fil fin de platine pour que le fer ne soit pas en contact avec le vase de platine, qu'il détériorerait à la température élevée où il doit être porté.

Une autre disposition, très bonne, consiste à enfiler le fil de fer avant de le plier, dans trois morceaux de tuyau de pipe d'égale longueur et limés en sifflet à chaque extrémité (fig. 128); on le replie deux fois, de manière à former un triangle, et on le roule sur lui-même au troisième sommet. La terre de pipe résiste aux plus hautes températures, sans fondre, ni se déformer, et ne gêne pas l'échauffement du vase de platine, comme le ferait un corps métallique bon conducteur de la chaleur.

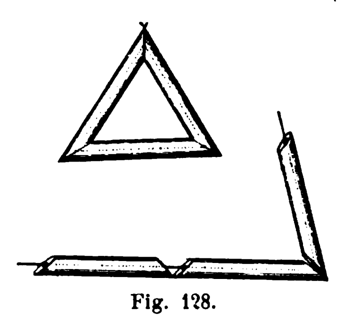


Fig. 128.

Dans certains fours, comme celui de Forquignon et Leclerc, on peut employer de petits morceaux de tuyau de pipe, comme seul support du petit creuset, que l'on veut porter à une température plus élevée.

Le triangle repose, par ses trois extrémités, soit sur le bord circulaire du fourneau, soit sur un anneau fixe porté par un trépied en fer. On se sert souvent aussi d'anneaux en fer mobiles le long d'une tige métallique verticale, maintenue par un socle de fonte (fig. 129).

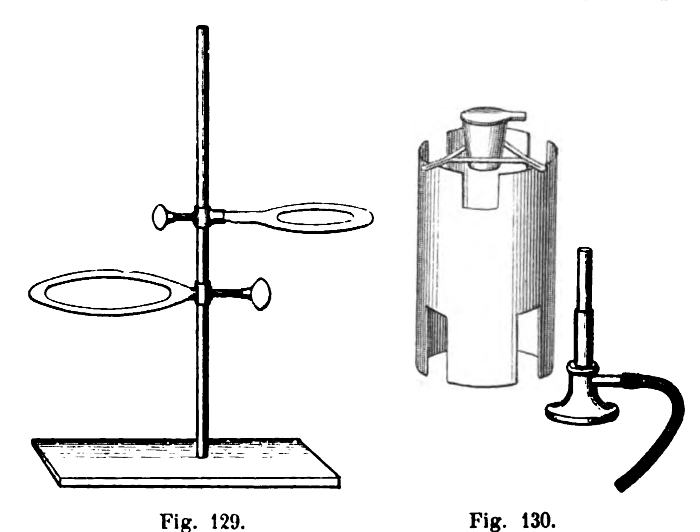


Fig. 129. Fig. 130.

Les anneaux peuvent être arrêtés à la hauteur voulue au moyen de vis; une entaille, de largeur suffisante pour donner passage à la tige, permet de retirer une pièce à volonté pour en substituer une autre (Wiessnegg).

Enfin, on emploie volontiers aujourd'hui le support en tôle imaginé dans le laboratoire de Berthelot; ce support présente sur les autres l'avantage de protéger assez bien la flamme du gaz contre les courants d'air; il consiste (fig. 130) en un tuyau cylindrique en tôle simple ou galvanisée portant trois échancrures profondes à chaque extrémité, celles du haut servant à voir la flamme et à poser les extrémités du triangle à deux niveaux différentes, celles du bas laissant passer le tuyau de caoutchouc qui aboutit au pied du brûleur à gaz. On peut avoir de semblables cylindres de différentes hauteurs et surtout de différents diamètres pour des triangles et des brûleurs de dimensions variées.

On se sert aussi de supports cylindriques en terre cuite, qui présentent les mêmes avantages.

---

§ 23.

VASES

1° Vases destinés à la calcination.

A) *Calcinations simples.* — Les vases qui sont le plus souvent employés pour les *calcinations* proprement dites, sont les capsules et les creusets de platine ou de porcelaine.

Les *capsules*, presque toujours aplaties pour le platine (fig. 131), parfois à fond plat, mais souvent en forme de calotte

sphérique pour la porcelaine (fig. 132), donnent à l'air un facile accès et ne conviennent, en conséquence, que si l'action de l'air n'est pas à craindre sur la matière à calciner.

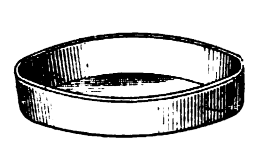


Fig. 131.

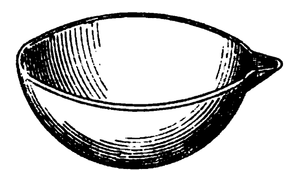


Fig. 132.

Les *creusets*, ayant au contraire des bords élevés et des couvercles, protègent mieux la matière contre l'action oxydante de l'air, en même temps qu'ils empêchent mieux les pertes par projection. Ils sont à peu près seuls employés pour les fusions.

On emploie surtout les *creusets de platine* (fig. 134), avec couvercles de même métal ; rarement on a recours aux creusets d'argent, que l'on ne doit jamais chauffer au delà du rouge. On renonce, en général, aujourd'hui, aux anciens couvercles à rebords, avec bouton rivé au centre. On préfère ceux en forme d'assiette légèrement concave, reposant simplement sur

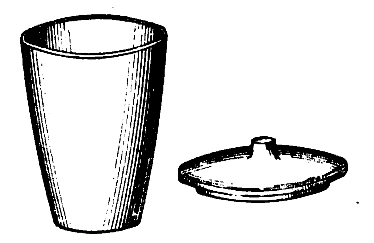


Fig. 133.

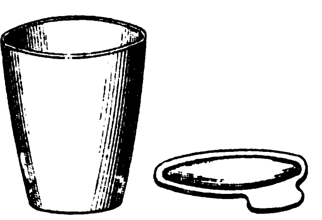


Fig. 134.

le bord du creuset et se prolongeant d'un côté en une sorte de manche plat, qu'on saisit facilement avec la pince ; on peut s'en servir dans certains cas en guise de capsules, par exemple pour brûler un petit filtre, dont les cendres doivent être ajoutées au précipité placé dans le creuset.

Les *creusets de porcelaine* (fig. 133) (1) ont des couvercles de

(1) Les figures 131 et 134 attribuent aux parois de la capsule et du creuset de platine une épaisseur exagérée ; les bords devraient être figurés par des traits simples.

même matière avec bouton central. Lorsqu'on se sert de capsules ou de creusets de porcelaine, il est bon de s'assurer, en les soumettant une première fois vides au feu ou à la flamme, qu'ils ne se fendent pas; car il arrive assez souvent qu'il se produit, au feu, des projections de petits fragments de l'émail, qui peuvent devenir très nuisibles à l'analyse. Après l'avoir chauffé au rouge, on laisse refroidir le creuset dans un dessiccateur et on le porte sur la balance. On utilise ainsi cette opération d'essai pour prendre la tare du creuset dans des conditions semblables à celles où il se retrouvera après la calcination de la matière.

On emploie rarement, dans les analyses, les creusets en *terre*, parce que la surface intérieure en est trop inégale et pourrait retenir un peu de la matière à examiner, surtout lorsqu'elle est pulvérulente ou fusible. Quant aux creusets brasqués, on les réserve pour les calcinations réductives, dont nous aurons à parler plus loin.

Les *cornues* de terre ou de verre sont parfois employées pour éviter complètement l'accès de l'air; nous y reviendrons au sujet de la distillation. Lorsqu'il s'agit seulement de déterminer le poids et la nature de la matière, on se sert d'une cornue de verre aussi petite que possible; on pèse avant et après la calcination, puis, cassant la cornue, on en retire le produit obtenu pour l'examiner.

Le même résultat peut être obtenu dans bien des cas avec un *creuset de porcelaine* ou de *platine* qu'on introduit dans un creuset de terre plus grand (fig. 135) avec interposition de poudre de magnésie ou de dolomie. La matière à traiter ayant été placée dans le petit creuset, on referme celui-ci avec son couvercle; on couvre également le second et souvent, pour mieux se garantir contre la rentrée de l'air, qui pourrait oxyder la matière calcinée pendant le refroidissement, on place entre les deux couvercles une couche de morceaux de charbon faciles à retirer avec la pince.

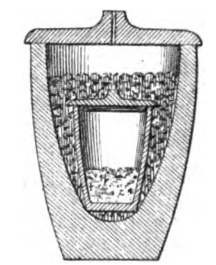


Fig. 135.

On dit alors que l'opération se fait en *double creuset*.

La *porcelaine* ne doit pas être employée pour la calcination des matières qui sont susceptibles de fondre ou de se ramollir au feu et d'exercer une action chimique sur le silicate alumino-alcalin qui constitue la couverte ou l'émail; les sels alcalins, les bases alcalino-terreuses et les oxydes métalliques en général sont à éviter, ainsi que les autres composés que la calcination pourrait amener à cet état.

Les *vases de platine* sont très commodes dans le plus grand nombre des cas; ils ne sont susceptibles ni d'éclater au feu, ni de s'écailler et de perdre de leur poids sous l'impression brusque de la chaleur; mais ils sont d'un prix élevé et peuvent être détériorés par un certain nombre d'actions chimiques, qu'il importe d'éviter avec soin.

Le platine est attaqué et peut être entièrement percé par un grain de métal fusible, notamment par le plomb, le bismuth, l'antimoine, l'étain, le zinc...; il est attaqué également par les alcalis caustiques, la potasse, la soude et la lithine; il importe donc de ne chauffer dans un vase de platine, ni ces derniers oxydes, ni ceux des métaux précédents, lorsqu'ils peuvent être partiellement ramenés à l'état métallique par des matières organiques, du charbon, etc., ou par les gaz de la combustion, qui donnent très facilement lieu à des actions réductives.

Il faut craindre l'influence des sulfures, des séléniures, des arséniures et des phosphures, qui arrivent facilement à percer les vases de platine ou à les rendre cassants et à les mettre hors d'usage. On doit de même éviter le contact de toutes substances capables de donner naissance à ces composés, par exemple les sulfates, les arséniates et les phosphates en présence de charbon ou de papier ou même simplement de gaz réducteurs.

On sait, depuis les expériences de Boussingault, que le platine tend à se combiner au silicium et à devenir, sous cette influence, aigre et fragile, lorsqu'il est en contact avec la silice ou avec un silicate soumis à l'action d'un feu réducteur.

Le contact des charbons en ignition, qui renferment toujours une certaine quantité de silice ou de silicates, est donc une cause d'altération des vases de platine; en conséquence, il ne faut jamais les placer sur un feu de charbon, ni les chauffer dans un creuset brasqué ou contenant des fragments de charbon; on évitera même de les entourer de sable siliceux ou de les placer à nu dans un creuset de terre, qui doit être chauffé fortement au milieu des charbons; mais on évitera le contact des parois siliceuses en garnissant l'intervalle avec de la magnésie en poudre.

On a même remarqué que, dans la flamme réductive du gaz, un creuset de platine se couvre d'une sorte de suie, dans laquelle on peut constater la présence du platine; cette expérience prouve donc qu'il y a eu attaque du métal et il convient d'éviter de chauffer le platine dans ces conditions, à moins de le protéger par un creuset de porcelaine. Dans la flamme oxydante il n'y a pas d'altération appréciable, si ce n'est après un très long temps d'usage.

Les vases de platine, creusets ou capsules, doivent être entretenus dans un parfait état de propreté, au dedans comme au dehors. Les matières qui y restent adhérentes à la suite d'une opération, peuvent souvent être enlevées par le contact de l'eau ou par celui de l'acide chlorhydrique; d'autres fois on emploie un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique purs; mais il est à peine besoin de rappeler ici que le mélange de l'acide azotique avec l'acide chlorhydrique ou avec un chlorure et celui de l'acide chlorhydrique avec un nitrate ou un peroxyde constituent des dissolvants énergiques pour le platine; le métal pourrait être attaqué, surtout à chaud, par des acides impurs.

Le nettoyage se fait souvent aussi en fondant dans le creuset du bisulfate de potassium ou du borax et inclinant le creuset, de manière que le sel fondu vienne baigner toutes les parois. Si les taches sont au dehors, on portera le creuset au rouge au bout d'une pince et on le roulera immédiatement dans le même sel pulvérisé; il se formera à la surface une couche

qu'on fera fondre sur la flamme. Le sel adhérent est enlevé ensuite aisément en mettant le creuset dans l'eau bouillante.

Pour conserver son poli au platine, il n'y a qu'à se conformer aux instructions données par Berzélius. On le frotte avec le doigt mouillé, en se servant de sable de mer, fin et siliceux, dont les grains arrondis ne risquent pas de rayer le métal, comme les grains du sable ordinaire. Le frottement avec le sable de mer humide fait disparaître en quelques minutes la pellicule grisâtre ou les taches que produit la flamme de la lampe à gaz, sans faire perdre au creuset une partie appréciable de son poids (Erdmann).

B) *Calcinations oxydantes.* — Pour les *calcinations oxydantes* (grillage, incinération, ...) on se sert souvent des capsules et creusets de porcelaine ou des capsules et creusets de platine, pourvu que la matière ne soit pas de nature à altérer le métal, comme le seraient toutes les substances arsenicales, antimoniales ou plombeuses; mais on se sert souvent aussi, et particulièrement pour le grillage des sulfures, arséniures, etc., de vases en terre, larges et peu profonds (fig. 136), que l'on trouve dans le commerce sous le nom de *têts à rôtir.*

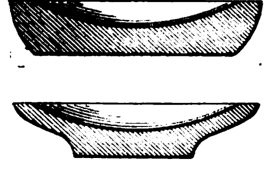


Fig. 136.

Ces têts n'ont pas besoin d'être en argile réfractaire, car ils ne seront pas exposés à de hautes températures; mais ils doivent pouvoir supporter, sans se fondre, un chauffage et un refroidissement rapides, ce qu'on obtient en mêlant du sable fin ou de l'argile cuite réduite en sable avec l'argile crue et faisant à l'aide d'un peu d'eau une pâte liante; on donne la forme soit à la main, soit avec un moule. On saupoudre la pâte avec de l'argile sèche en poudre très fine, on laisse sécher très lentement et on fait cuire.

Les têts à rôtir doivent être assez durs pour bien résister aux crochets de fer dont on se sert pour remuer la matière pendant le grillage; leur surface doit être assez lisse pour ne retenir aucune parcelle de cette matière. Certains vernis peu

fusibles, et en couche très mince, peuvent convenir pour rendre la surface plus lisse; mais il faut éviter les vernis fusibles, comme la litharge, auxquels s'attache la poudre à examiner, lorsqu'ils sont ramollis par le feu, et les vernis épais qui se fendillent et qui peuvent ou mêler des éclats à la matière ou en retenir une petite partie dans leurs fissures.

Dans certains cas, le grillage ou l'incinération s'opèrent sous l'action d'un courant d'air ou d'oxygène dans des *tubes en verre* ou en *porcelaine*, analogues à ceux qu'on emploie pour les réductions (page 556). La matière est alors placée dans une *nacelle en platine* ou *en porcelaine* (fig. 137), ou sur une feuille de platine ployée en forme de gouttière, que l'on a pesée à l'avance, d'abord vide, puis avec son contenu, et qui sera pesée de nouveau après l'opération.

Fig. 137.

Il faut que la surface de la nacelle soit bien lisse, qu'elle soit légère et qu'elle n'adhère pas au tube après l'action de la chaleur; pour empêcher cette adhérence, qui pourrait compromettre le résultat de l'opération, on se sert quelquefois ou de sable quartzeux très fin ou de poudre de magnésie, sur laquelle on fait glisser la nacelle.

On trouve quelquefois avantage à se servir d'un *tube en fer*, dans lequel on introduit une nacelle de porcelaine. Cela convient particulièrement au cas du grillage par la vapeur d'eau, dans lequel on doit redouter la rupture des tubes de porcelaine par suite de condensation de vapeur et de contact accidentel de l'eau avec des parties très chaudes du tube.

Le tube en fer préserve de semblables accidents. La vapeur d'eau au rouge détermine d'ailleurs la formation d'une croûte d'oxyde de fer magnétique, qui tapisse la paroi interne du tube et le garantit d'une oxydation plus avancée.

C) *Calcinations réductives*. — Les *calcinations réductives* s'effectuent tantôt au moyen du charbon, tantôt à l'aide de l'hydrogène.

Le charbon peut être employé en poudre et mélangé intimement avec l'oxyde que l'on veut réduire; on opère alors

dans un *creuset de porcelaine* ou parfois dans un creuset de platine, lorsqu'on est assuré que la matière réduite ne fondra pas et sera sans aucune action sur le platine.

D'autres fois la réduction se fait dans des *creusets en terre brasquée*, comme ceux que nous verrons être très usités pour les fusions réductives (page 567). Lorsque la matière reste pulvérulente, le charbon n'agit pas par contact direct, mais par cémentation ou par l'intermédiaire de l'oxyde de carbone produit.

L'hydrogène agit par contact en donnant naissance à de la vapeur d'eau; le gaz doit se renouveler constamment, ce qui conduit à placer la matière dans des vases qui puissent être traversés par un courant gazeux.

On se sert quelquefois des *tubes à boules* (fig. 138), et, plus

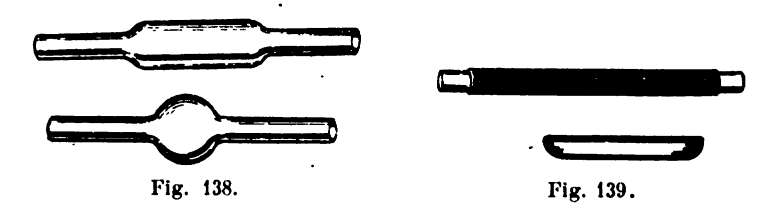


Fig. 138. Fig. 139.

souvent, des *tubes de verre ou de porcelaine*, avec *nacelles de platine* ou *de porcelaine* (fig. 139), comme pour les calcinations oxydantes.

Les *tubes à boules* se préparent en soudant entre deux bouts de tube, souvent de diamètres différents, une ampoule sphérique ou cylindrique soufflée à l'avance dans un tube suffisamment épais, pour qu'avec le diamètre qu'on veut lui donner elle ne soit pas trop mince et trop fragile. La difficulté d'introduire et d'extraire les matières sans aucune perte est un obstacle sérieux à l'emploi de ces tubes.

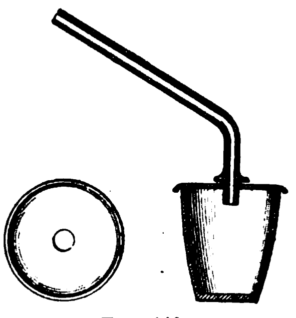
Aussi préfère-t-on, en général, des tubes droits, de diamètre suffisant pour y introduire une nacelle.

Les *tubes de verre* doivent être aussi peu fusibles que possible; ceux en verre vert sont, à cet égard, ordinairement préférables à ceux en verre blanc. Ils ne peuvent guère avoir plus

de 1 centimètre de diamètre, parce que, plus larges, ils risqueraient de fondre avant que la matière qu'ils contiennent fût assez échauffée. On les enveloppe quelquefois de lut, plus souvent d'une feuille de cuivre recuit, très mince et roulée en spirale, qui les soutient et rend en même temps la chaleur plus uniforme; on l'assujettit au moyen de fil de cuivre. Souvent on préfère laisser la partie supérieure découverte, afin de pouvoir surveiller la marche de l'opération; on fait alors reposer le tube sur un lit de sable fin ou d'amiante, dont on l'enveloppe en partie, dans un demi-cylindre de fer-blanc.

Les *tubes de porcelaine* ont de 2 à 4 centimètres ou au plus 5 centimètres de diamètre intérieur; ils résistent à une température élevée, mais sont sujets à se casser par un échauffement brusque ou un refroidissement local; aussi les entoure-t-on presque toujours d'une couche protectrice de lut, surtout pour l'emploi dans les fourneaux à charbon.

On peut encore employer un *tube en fer*, protégé contre l'oxydation extérieure par un vernis au borax et dans lequel on introduit une ou plusieurs nacelles de porcelaine, où l'on a étalé la matière à réduire par l'hydrogène. Cet appareil a l'avantage de pouvoir servir un grand nombre de fois.


Fig. 140.

Un dispositif très commode est celui qui a été recommandé par Henri Rose et auquel on donne couramment le nom de *creusets de Rose* (fig. 140). Ces creusets sont toujours de petites dimensions; on en trouve de deux ou trois grandeurs.

Ils sont fabriqués en porcelaine fine, le plus souvent sans aucun vernis, pour que les matières risquent moins de s'attacher aux parois intérieures. Cependant on en fait aussi en porcelaine vernie, plus facile à nettoyer lorsqu'il n'y a eu aucun ramollissement.

Le petit creuset est surtout caractérisé par son couvercle, qui, d'habitude, est en porcelaine, muni d'un rebord et percé

d'un trou en son milieu. On y engage le bout d'un tube en porcelaine ou en terre de pipe coudé, portant, à 1 centimètre environ de son extrémité, un petit bourrelet qui se pose sur le couvercle et empêche le tube de pénétrer de plus de 1 centimètre dans le creuset, où l'on a placé la poudre à réduire; il faut craindre en effet que le courant gazeux enlève la moindre quantité de poussière. — Le couvercle de porcelaine se casse facilement par la chaleur, lorsque le gaz s'enflamme à son contact; il est commode de le remplacer par une rondelle de platine percée en son centre pour recevoir l'extrémité du tube de porcelaine.

D) *Calcinations sulfurantes ou chlorurantes.* — Les appareils qui conviennent pour la réduction des oxydes, peuvent également s'employer pour d'autres transformations, notamment la sulfuration et la chloruration.

La *sulfuration* s'opère soit dans des creusets de porcelaine ou des creusets brasqués, soit dans des nacelles soumises, dans des tubes de verre ou de porcelaine, à l'action du gaz hydrogène ou de l'hydrogène sulfuré, combinée ou non à celle du soufre que l'on mêle à la matière traitée. L'emploi des vases ou des tubes en métal, fer ou platine, doit naturellement être exclu.

La *chloruration* par voie sèche se fait, suivant les cas, au moyen du chlore ou de l'acide chlorhydrique gazeux. L'emploi du chlore ne permet de faire usage que des tubes et des nacelles en verre ou en porcelaine. La même matière peut aussi convenir pour le gaz acide chlorhydrique; mais, avec ce réactif, on peut aussi, comme l'a conseillé H. Sainte-Claire Deville, se servir d'un tube et d'une nacelle en platine.

2° Vases destinés à la distillation.

La distillation sèche, c'est-à-dire appliquée aux matières solides, se fait au moyen de cornues ou de tubes lorsqu'il s'agit de petites quantités.

Les *cornues* (fig. 141) sont en verre ou en argile; on se sert

aussi de cornues de métal (fig. 142), formées de deux pièces qui peuvent se réunir ou se disjoindre.

Les *cornues de verre* sont les plus commodes, lorsqu'elles n'ont pas besoin d'être chauffées très fortement, parce que, sans être trop fragiles, elles sont tout à fait imperméables aux gaz; elles ont une panse tantôt hémisphérique, tantôt allongée et un col plus ou moins long ou large, suivant la nature des matières à distiller. Pour pouvoir les employer, même aux températures où elles se ramollissent et risqueraient de se déformer et de fondre, on les enduit d'un lut résistant, fait

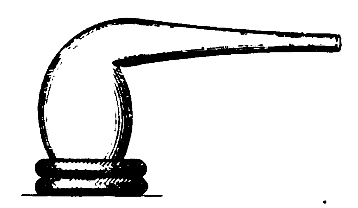


Fig. 141.



Fig. 142.

avec de l'argile assez réfractaire, mêlée de sable fin ou de brique pilée, que l'on triture bien avec de l'eau et dans laquelle on incorpore un peu de filasse ou de foin coupé en petits morceaux (de 1^{cm} au plus); ces substances fibreuses, pourvu qu'on les emploie en petite quantité, diminuent beaucoup l'importance des gerçures produites par le retrait. On applique souvent une seconde couche de lut, afin de bien boucher toutes les gerçures produites sur la première pendant la dessiccation. On fait sécher lentement et complètement avant de soumettre à l'action du feu.

Après cette préparation, les cornues de verre peuvent supporter une assez haute température; le lut, quoique fendillé, maintient la forme des fragments et le verre continue à les réunir entre eux, tant qu'il n'est pas par trop ramolli. On peut encore faciliter la conservation de la cornue sous l'action du feu, en la plaçant dans un creuset contenant du sable fin, au lieu de la faire reposer simplement sur un fromage, comme on le fait le plus souvent.

Les cornues lutées sont ordinairement chauffées dans un fourneau à réverbère et entourées de charbons incandescents. Les cornues de verre qui n'ont pas été lutées ne pourraient pas être traitées de cette façon sans être cassées ou fondues; aussi est-il quelquefois avantageux, pour échauffer le dôme, de disposer au-dessus une grille, où l'on mettra des charbons allumés.

Les *cornues d'argile* ou *de terre* sont faites, comme les creusets, avec des argiles pures et réfractaires, mêlées de ciment; mais il faut qu'elles soient imperméables aux gaz. On leur donne cette qualité, soit en employant une pâte très serrée et cuisant fortement, de manière à obtenir une matière dure, à cassure un peu lustrée et présentant un premier degré de vitrification, que les potiers appellent *grès*, soit en recouvrant les cornues poreuses d'un vernis vitreux, appliqué au dedans ou au dehors.

On forme ce vernis avec un mélange d'argile ou de poudre de verre et d'un peu de borax humecté d'eau pour enduire l'extérieur de la cornue; à l'intérieur, mais exclusivement pour des distillations sèches, on pourrait employer une dissolution concentrée de silicate de sodium ou de borax et lui faire lécher toute la surface interne.

Dans les deux cas, il faut chauffer une première fois la cornue jusqu'à fusion de vernis, avant de l'employer à l'opération qui doit donner lieu à un dégagement de gaz, pour n'être pas exposé à en perdre par la perméabilité des parois.

Les *cornues de porcelaine*, après avoir été simplement dégourdies par une première cuisson, sont imprégnées, au dedans et au dehors, d'une pâte claire de barbotine faite avec de l'eau et du feldspath en poudre très fine, puis séchées et soumises à un feu plus vif, sous l'influence duquel le feldspath forme un vernis vitreux insoluble et complètement imperméable. Elles sont, ainsi que les *cornues cuites en grès*, faciles à fêler par un jet de flamme, un courant d'air ou le contact d'un corps froid; pour les rendre moins fragiles, on les enveloppe souvent d'une mince couche de lut argileux.

Les *cornues de métal* sont surtout faites en *fonte* et composées de deux pièces exactement emboîtées, dont la jointure est garnie, à chaque opération, d'argile ou de plâtre ; l'assemblage est souvent consolidé par des boulons. On emploie quelquefois le *cuivre* et quelquefois le *plomb*, mais celui-ci seulement pour des distillations à basse température. Le platine n'est usité que pour des distillations humides; il a d'ailleurs le défaut d'être très perméable aux gaz, ce qui, avec la cherté, contribue à empêcher de l'employer pour les distillations sèches.

Pour certaines distillations où il importe d'éviter complètement la présence de l'air, on opère dans un courant de gaz réducteur ou inerte (hydrogène, anhydride carbonique, azote...). On peut alors se servir de *cornues à deux tubulures* (fig. 143), l'une servant à l'arrivée du courant gazeux, l'autre à sa sortie et à celle des produits de la distillation, qui sont entraînés par le gaz.

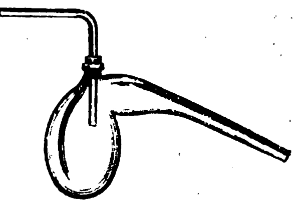


Fig. 143.

Dans le même but, on se sert aussi de *tubes* en verre ou en porcelaine, que l'on fait également traverser par le courant gazeux, en chauffant plus ou moins, soit l'ampoule de verre, soit la capsule placée dans le tube et contenant la matière à distiller.

3° Vases destinés à la fusion.

Creusets de métal. — Les *creusets de platine* sont préférés pour la fusion des sels alcalins et des mélanges renfermant des composés alcalins, terreux et même métalliques, lorsque ces composés ne sont pas de nature à détériorer le platine. Ils sont fort usités pour les fusions avec les carbonates alcalins, avec les bisulfates alcalins, les carbonates de calcium, de baryum, etc., avec les fluorures, les borates et les silicates les plus divers. Nous avons déjà vu qu'il importait d'éviter les alcalis caustiques, les sulfures, phosphures, arséniures, ... les métaux eux-mêmes et les oxydes, tels que la litharge, qui

pourraient, par suite de réduction accidentelle, donner naissance à des grains métalliques.

On a recours aux *creusets d'argent* pour un petit nombre de fusions, notamment celles qui doivent être faites avec les alcalis caustiques, parce qu'ils sont à peine attaqués par ces réactifs, qui perceraient au contraire le platine, la porcelaine et les creusets d'argile. Mais il faut avoir soin de ne dépasser en aucun point le rouge, pour que le creuset d'argent ne soit pas endommagé.

On arrivera sans doute à faire des creusets résistant mieux au feu en même temps qu'aux alcalis en fusion, en se servant d'un métal peu fusible et peu altérable, comme le nickel, revêtu intérieurement d'une couche d'argent.

Depuis peu, on emploie des creusets en *nickel*, notamment pour les fusions avec des réactifs alcalins et oxydants, tels que le nitre ou le peroxyde de sodium.

Les *creusets en fer* pourraient aussi servir à la fusion des alcalis, mais risqueraient de les souiller; on les utilise de préférence pour la fusion des matières plombeuses, qui ne peut avoir lieu ni dans le platine ou l'argent, à cause du métal produit, ni dans les creusets en argile ou en porcelaine, si l'on veut éviter la dissolution par la litharge d'une partie des silicates qui forment le vase ou sa couverte. Le fer résiste bien au contact du plomb en fusion; il sert en même temps de réducteur actif sur le sulfure de plomb. Le fer est employé rarement sous forme d'une feuille de tôle, mais ordinairement sous celle d'un creuset en fer forgé et taraudé. On ne pourrait se servir de la *fonte*, qui serait beaucoup moins chère, que si la fusion n'exigeait pas une température élevée. Les creusets en fer forgé ont l'avantage de durer fort longtemps, moyennant quelques décapages au ciseau.

Creusets de porcelaine. — Les creusets de *porcelaine* ne peuvent guère être employés dans les mêmes circonstances, parce qu'ils seraient presque toujours attaqués par les substances en fusion; ils servent au contraire pour la liquation des métaux

et des composés métalliques, tels que les sulfures, les arséniures, etc., qui endommageraient le platine.

Creusets d'argile. — Les creusets d'*argile*, que l'on désigne souvent par les noms de creusets de *terre* ou creusets de *grès*, ont une composition chimique peu différente de celle des creusets en porcelaine ; mais leurs parois ont une bien plus grande épaisseur et, en même temps, sont beaucoup plus perméables.

Ils sont munis de couvercles faits avec la même terre, de forme correspondante et dépassant leurs bords de quelques millimètres. Le bouton central du couvercle qui sert à le saisir avec la pince est percé d'un trou, que l'on pratique avec un fil de fer avant de sécher et de faire cuire.

Pour la fabrication des creusets, on se sert d'argiles très pures, c'est-à-dire de silicates d'aluminium hydratés, presque entièrement exempts de composés alcalins, calcaires ou ferrugineux, qui leur feraient perdre la propriété d'être réfractaires au feu.

De bons creusets (1) doivent non seulement être assez infusibles pour ne pas risquer de se ramollir et de s'affaisser dans les fourneaux d'essai, mais aussi être capables de supporter des changements de température assez brusques sans se casser. On leur donne cette qualité en incorporant à la pâte argileuse différentes substances infusibles, appellées *ciments*, de nature à prendre peu de retrait par la chaleur; on emploie dans ce but du sable quartzeux, du quartz broyé, de l'argile calcinée ou encore des morceaux de creusets ou de briques réfractaires réduits en poudre grossière. Le mélange intime avec ces matières, obtenu par le pétrissage, diminue le retrait des argiles au feu et rend les creusets beaucoup moins cassants par l'action de la chaleur et du froid; mais il diminue en même temps la ténacité des pâtes et la solidité des creusets, en même temps qu'il augmente leur perméabilité aux liquides et aux gaz.

(1) Voir sur la fabrication et les qualités des creusets l'excellent chapitre du *Traité des essais par la voie sèche,* de Berthier, t. I, p. 66-106.



Le quartz augmente leur infusibilité en constituant une sorte de squelette solide, qui empêche l'argile ramollie de se déformer. Mais il n'augmente pas de même leur résistance à la corrosion ; les substances ou les mélanges que l'on cherche à fondre, étant généralement basiques, tendent à se combiner avec la silice et agissent ainsi comme dissolvants sur la pâte siliceuse des creusets. Des argiles très alumineuses, sans mélange de ciment quartzeux, et battues avec soin pour former une pâte bien compacte, sont parfois recherchées comme résistant mieux à la corrosion, sinon pour les creusets de laboratoires, qui sont beaucoup trop exposés aux changements de température, du moins pour ceux des verreries, qui sont maintenus longtemps à une très haute température, en contact avec du verre en fusion et de composition basique.

Pour certains usages, on se sert, comme ciment, de graphite, parfois d'anthracite pure ou de coke bien calciné, que l'on incorpore à l'état de poudre fine dans la pâte liante d'argile ; on emploie, pour 1 partie d'argile, 2 parties de graphite et même jusqu'à 3 et 4 parties, lorsque le graphite est lui-même naturellement mélangé d'argile. De semblables creusets sont fabriqués depuis longtemps en Angleterre et à Passau ; depuis quelques années, ils se font aussi dans de très bonnes conditions dans l'usine Muller, à Ivry, près Paris. Ils résistent, mieux que les creusets à ciment quartzeux, aux variations rapides de température et à la corrosion par les verres ou les scories basiques. Ils sont d'ailleurs d'autant plus réfractaires, que le graphite est lui-même infusible et n'est pas, comme le quartz, susceptible d'entrer en combinaison avec l'argile sous l'action de la chaleur. Mais ils ont sur les oxydes métalliques une influence réductive qui ne permet pas de les employer à tous les usages ; il en est, au contraire, pour lesquels ils conviennent mieux que les creusets ordinaires, notamment la fusion des métaux, des alliages, des aciers, etc.

On se sert quelquefois, au laboratoire, de creusets taillés dans des charbons de cornues à gaz, dans des morceaux de charbon de bois, ou bien encore formés par la carbonisation

d'étuis préparés à l'avance avec du sucre ou avec du coton cardé imprégné de colle d'amidon. Mais ces creusets ne sont employés que pour quelques usages spéciaux et on leur préfère habituellement les creusets brasqués, dont nous parlerons dans un instant.

Essai des creusets d'argile. — Lorsqu'on veut essayer les creusets de terre, on doit le faire au point de vue des qualités qui sont particulièrement utiles pour l'usage auquel on les destine; car toutes les qualités ne peuvent se trouver réunies et sont parfois incompatibles dans une certaine mesure. Berthier les a très bien résumées de cette façon :

« Pour être parfaits et pouvoir servir indistinctement à toutes sortes d'usages, les creusets devraient remplir les quatre conditions suivantes : 1° supporter sans se casser ni se fêler de très brusques changements de température; 2° être infusibles; 3° n'être attaquables que le moins possible par les substances en fusion qu'ils doivent contenir; 4° être imperméables aux liquides et aux gaz. »

Le degré d'infusibilité se constate par des expériences directes et autant que possible comparatives; on chauffe dans un fourneau à vent, à une température très élevée, un creuset dont on connaît les qualités avec un creuset appartenant à une livraison nouvelle que l'on veut essayer; on y ajoute un morceau anguleux du même creuset, pour constater si les angles s'arrondissent sous l'action de la chaleur, si la pâte se fritte à la surface, si elle devient translucide; mais surtout on compare la façon dont les deux creusets se seront comportés au feu et se seront ou non déformés et affaissés.

La résistance aux changements de température s'essaye en préparant dans un fourneau à vent un feu ardent de charbon et de coke, où l'on fait un trou central; on y introduit le creuset froid, on le retire quand il est au rouge blanc et on le soumet à un courant d'air froid ou au vent d'un soufflet. S'il s'est bien comporté à cette première épreuve, sans cassure, ni fêlure, on le chauffe de même une seconde fois et on le plonge dans

l'eau, puis on le remet au feu. Enfin, pour compléter l'essai et s'assurer si ces brusques passages du chaud au froid n'ont pas produit de gerçures invisibles, mais laissant passer les matières fondues, on le chauffe de nouveau et on y fond très rapidement de la litharge, qui ne doit pas filtrer au travers du creuset aussitôt après la fusion.

Les bons creusets résistent à ces épreuves, lorsqu'ils ont été chauffés au blanc sans éprouver aucun commencement de fusion; mais il est rare qu'ils résistent, si l'on a poussé jusqu'au ramollissement.

On apprécie, par comparaison, le degré de perméabilité de deux creusets de même grandeur en les remplissant d'eau et tenant compte du temps qu'ils mettent à se vider; mais la perméabilité aux liquides n'a pas une bien grande importance au point de vue pratique; elle fournit seulement une idée sur la porosité probable des creusets et la facilité plus ou moins grande avec laquelle ils se laisseront pénétrer par les substances en fusion.

La résistance à la corrosion par les fondants est au contraire une qualité nécessaire pour les opérations les plus fréquentes auxquelles sont employés les creusets d'argile. On l'apprécie ordinairement en faisant fondre de la litharge dans le creuset que l'on veut essayer, et la maintenant fondue jusqu'à ce qu'il soit traversé; on note la durée de l'essai et on considère ceux qui résistent le plus longtemps comme les meilleurs pour de semblables fusions, soit qu'ils doivent contenir de la litharge ou des fondants alcalins, du cristal, du verre, etc.

La litharge, dans cette expérience, se comporte non seulement comme un liquide auquel la porosité du creuset livre passage, mais comme un agent chimique énergique, tendant à dissoudre la silice et les silicates terreux, qu'elle transforme en silicates fusibles.

Les cendres des combustibles étant souvent alcalines, calcaires ou ferrugineuses, ont sur les creusets une action corrosive du même genre que celle de la litharge, quoique beaucoup moins énergique; on peut donc dire que les creusets, qui

durent le plus longtemps à l'essai par la litharge, sont aussi ceux qui seront le moins entamés par les cendres des charbons dont ils seront entourés dans les foyers.

Creusets brasqués. — Dans quelques circonstances spéciales, pour éviter l'attaque des creusets d'argile par les substances en fusion, on leur fait un revêtement intérieur avec une substance de nature différente et moins exposée à la corrosion. Une mince couche de craie sert à protéger quelque temps un creuset contre l'action dissolvante de la litharge; on se sert, dans le même but, de sanguine, c'est-à-dire d'oxyde de fer argileux à grain très fin, qui forme facilement un enduit à la surface des vases en argile; d'autres fois, on fait avec de la magnésie ou de l'alumine légèrement humide une sorte de brasque, qui protège assez bien les creusets contre l'action corrosive des oxydes métalliques ou des silicates basiques.

Mais la brasque la plus employée est celle que l'on fait avec le charbon de bois réduit en poudre. Le terme *creusets brasqués* désigne toujours des creusets garnis d'une couche de charbon, qui forme en quelque sorte un second creuset de nature différente à l'intérieur du creuset d'argile. Celui-ci sert à la fois de moule pour la préparation du creuset de charbon et d'enveloppe protectrice; il est soutenu à son tour par la brasque, lorsque, dans le fourneau, il se ramollit à température très élevée et tend à s'affaisser sous son propre poids, celui de son couvercle et celui du combustible, dont il est parfois chargé.

La brasque a d'autres avantages encore : elle ne se fendille pas, ne se laisse pas traverser par les substances fondues et protège ainsi d'une part les parois de terre contre toute corrosion et d'autre part la substance vitrifiée elle-même contre tout mélange avec la matière du creuset; après refroidissement il est facile, en général, de retirer de la brasque devenue pulvérulente la petite masse vitrifiée et de la peser séparément, ce qu'on ne saurait faire avec un creuset nu, où la matière fondue adhèrerait fortement aux parois, qu'elle aurait attaquées plus ou moins profondément.

Les creusets brasqués peuvent donc rendre d'excellents services, mais à la condition que l'action réductive du charbon ne soit pas nuisible. Elle est quelquefois indifférente et, d'autres fois, fort utile; car, lorsqu'on veut exercer une réduction sur des oxydes métalliques, elle dispense de les mêler avec du charbon ou d'autres réducteurs qui, employés en excès, comme cela est toujours nécessaire, empêcheraient le métal de se rassembler en une masse unique et bien fondue.

Nous reviendrons plus loin sur ce procédé de réduction.

La préparation des creusets brasqués se fait au laboratoire et, en général, peu de jours avant de les employer. On se sert uniquement de charbon et non d'un mélange de charbon et d'argile, comme on le fait dans les usines métallurgiques pour obtenir une brasque dure, parce que ce mélange ferait perdre les avantages que l'on recherche, en mettant l'argile au contact de la matière vitreuse.

Les morceaux de charbon, choisis bien propres et exempts de substances étrangères, sont écrasés au pilon et réduits en poudre, que l'on passe au tamis fin ou même au tamis de soie et que l'on humecte d'eau à plusieurs reprises en la remuant à la main, jusqu'à ce qu'elle ait assez de consistance pour se pelotonner un peu, sans adhérer aux doigts.

On mouille le creuset jusqu'à une faible profondeur en le plongeant dans l'eau pendant quelques instants seulement; puis on y met de la brasque, sur 1 centimètre de hauteur environ et on la tasse avec un pilon en bois, en tenant le fond du creuset appuyé sur un sol bien résistant; on donne de l'autre main des coups d'abord très modérés, puis de plus en plus forts, jusqu'à ce que le charbon ne puisse plus se comprimer davantage; on fait ensuite une seconde couche de brasque, qu'il faut lier à la première en traçant à la surface de celle-ci de nombreuses raies avec la pointe d'un couteau.

La deuxième couche, de même épaisseur que la précédente, est battue au pilon, de la même façon, jusqu'à refus. On continue ainsi à former des couches de brasque peu épaisses, bien cohérentes entre elles et aussi dures que possible, surtout

près des parois, jusqu'à ce que le creuset soit entièrement rempli.

On creuse alors en plusieurs fois dans le milieu de la brasque un trou conique au moyen d'un couteau effilé, en ayant soin de laisser au fond une épaisseur suffisante de brasque, au moins égale à celle qu'on laisse sur les côtés. La dimension du trou et celle du creuset lui-même sont réglées par le volume des matières à y introduire pour la fusion; il y a intérêt à ne pas exagérer la grandeur des creusets, afin de pouvoir mieux les chauffer, et il convient de conserver en général environ 1 centimètre d'épaisseur à la couche de brasque. La forme de la cavité est à peu près semblable à celle du creuset lui-même (fig. 144); quelquefois cependant plus allongée vers le fond (fig. 145), si l'on veut que la masse de métal ou de matière vitreuse puisse être plus facilement cassée, après avoir été, s'il y a lieu, nettoyée et pesée.

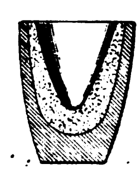


Fig. 144.

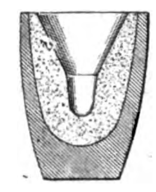


Fig. 145.

Pour effacer les aspérités de la brasque qui pourraient retenir des grenailles isolées de la masse principale, on polit les parois du trou à l'aide d'une baguette de verre arrondie, s'il est de petite dimension, ou, plus ordinairement, avec un tube bouché bien épais ou emmanché d'une baguette de bois, de manière à pouvoir frotter partout, en appuyant fortement. Il faut que les parois arrivent à être complètement lisses et presque luisantes. On augmente encore l'adhérence en humectant la surface avec un peu d'eau sucrée ou d'huile.

Les creusets brasqués peuvent être conservés quelque temps, surtout dans un lieu humide. Mais la brasque s'égrène aisément quand elle est sèche; dans ce cas, il faut l'humecter d'un peu d'eau avant d'y toucher ou prendre de très grandes précautions pour y introduire les matières à chauffer, sans qu'elles touchent à la brasque, dont elles entraîneraient des parcelles.

CONDUITE DES OPÉRATIONS DE VOIE SÈCHE

§ 24.

CALCINATION

A) La *calcination proprement dite* a généralement pour objet de chasser les matières volatiles contenues dans la substance minérale qu'on soumet à l'action de la chaleur. C'est ainsi qu'on expulse, à des températures variables suivant l'état de combinaison et la nature des composés : soit l'eau totale ou l'eau qu'une simple dessiccation n'a pas enlevée (V. le chapitre de la *Dessiccation*, p. 487), notamment l'eau contenue dans les sels cristallisés, dans les hydrates, les hydrosilicates, les argiles... ; soit l'acide carbonique d'un assez grand nombre de carbonates naturels ; souvent à la fois l'eau et l'acide carbonique, comme dans le cas des hydrocarbonates, des mélanges de carbonate et d'argile, etc.

D'autres fois on dégage tout ou partie de l'oxygène, du soufre ou de l'arsenic contenu, et on ramène ainsi le composé à un état de combinaison bien défini. On se débarrasse aussi des matières bitumineuses qui peuvent être mélangées aux minerais, comme dans le fer carbonaté des houillères, etc.

Dans d'autres cas, on produit une véritable décomposition, par exemple, dans la carbonisation de la houille ou dans la calcination des matières organiques en général.

La calcination a quelquefois pour effet de donner de la cohésion aux matières minérales et de les rendre moins attaquables par les acides ; c'est ce qui arrive pour différents hydrates et même pour quelques oxydes minéraux anhydres.

D'autres fois, au contraire, on se sert de la calcination pour *préparer l'attaque* aux réactifs de certaines *pierres dures*, que l'on ne parvient pas à porphyriser dans leur état naturel ; on les rend plus fragiles et plus faciles à réduire en poudre en les chauffant au rouge ou au rouge blanc et les refroidissant ensuite brusquement par projection dans l'eau froide. Il faut parfois répéter ce traitement à plusieurs reprises.

Les *argiles* changent de caractère sous l'influence d'une chaleur très modérée et deviennent alors plus facilement attaquables aux acides qu'elles ne l'étaient à l'état cru. Il en est de même de quelques autres silicates hydratés, qui, après calcination, ne résistent pas à l'action de l'acide sulfurique et laissent un résidu de silice pure.

Dans bien des cas, la calcination peut se faire sans précautions spéciales ; la matière en petits fragments ou en poudre est exactement pesée à l'avance, seule ou dans un petit creuset taré, lorsque l'on peut craindre qu'elle s'attache tant soit peu au creuset ; celui-ci doit être choisi en platine ou en porcelaine suivant la nature de la substance à calciner. On chauffe alors progressivement dans le moufle ou sur un fourneau à charbon, sur un brûleur à gaz et, lorsqu'on a atteint une température suffisante pour que les matières volatiles soient certainement expulsées, on laisse refroidir à l'air libre ou, ce qui est préférable, dans un dessiccateur (V. p. 488). On pèse la matière calcinée, après refroidissement complet, soit dans le creuset, soit à part.

Il importe, pour avoir un résultat exact, pouvant servir au dosage des matières volatiles et comme contrôle de la suite de l'analyse, qu'il n'y ait aucune perte de matière ; aussi préfère-t-on souvent faire les pesées dans le creuset, sans aucun transvasement. Mais il faut aussi que, pendant l'opération, il n'y ait eu aucune projection au dehors du creuset ; pour les éviter avec les substances qui décrépitent sous l'action de la chaleur, il faut les réduire d'avance en poudre fine, avant la pesée, et les chauffer ensuite lentement dans le creuset bien couvert. Certaines substances très fines peuvent aussi donner

des pertes, parce que la vapeur d'eau les entraîne en quantité notable, surtout si elle est abondante ; il convient de les dessécher peu à peu et de les chauffer ensuite très graduellement, d'abord au bain de sable, puis au moufle ou sur le brûleur, toujours en creuset couvert.

Lorsque la matière est oxydée et facilement réductible, il faut avoir soin d'opérer la calcination à l'abri de tout corps réducteur, notamment hors du contact des gaz du foyer ou du brûleur ; on emploie le moufle ou bien on incline le creuset sur le brûleur, de façon que l'orifice soit tout à fait en dehors de la flamme.

Si l'on craint au contraire une oxydation, il ne suffit pas toujours de bien couvrir le creuset ; on se sert de la cornue de verre ou de terre, qu'il faut ensuite casser pour retirer et peser le produit de la calcination. Dans certains cas spéciaux on se sert du creuset brasqué, soit qu'il s'agisse d'empêcher l'oxydation d'un métal, de déterminer l'expulsion partielle de l'oxygène (comme dans les oxydes de manganèse), celle du soufre seul (comme dans les pyrites de fer) ou celle du soufre et de l'arsenic (dans quelques arsénio-sulfures métalliques).

Pour certaines calcinations, où il faut éviter tout à la fois les actions oxydantes et les actions réductives, on a recours aux cornues bitubulées, aux tubes ou aux creusets à couvercle perforé, que l'on fait traverser par un courant de gaz inerte et bien desséché. On emploie le verre, l'argile ou la porcelaine, suivant la température que l'on doit atteindre ; on fait arriver le courant gazeux assez longtemps à l'avance pour balayer tout l'air de l'appareil, puis on chauffe le tube ou la cornue et on laisse refroidir entièrement sans interrompre le passage du gaz. Alors seulement, on retire la nacelle ou la feuille de platine du tube au moyen d'un crochet, pour la peser, ou bien on casse la cornue. — On peut souvent, avec ces appareils, condenser et retenir une partie au moins des produits volatils ; l'opération devient alors une distillation.

B) *Calcination oxydante.*

Le moyen le plus usité pour oxyder par voie sèche les matières minérales consiste à les chauffer au point convenable au contact de l'air atmosphérique. Parfois on fait intervenir un courant d'air ou d'oxygène.

On donne particulièrement le nom de *grillage* à cette opération, lorsqu'elle s'exécute sur des matières qui restent totalement ou au moins partiellement solides.

On l'appelle *combustion* ou *incinération*, lorsqu'elle s'applique aux combustibles ou aux substances organiques dont on cherche à déterminer les cendres.

Le grillage accompagnant une fusion partielle ou totale prend le nom de *scorification* ou *coupellation ;* il ne se pratique guère que sur des matières plombeuses, en vue de la recherche de l'or ou de l'argent. Nous ne nous y arrêterons pas ici et n'en parlerons qu'au chapitre des essais d'or et d'argent.

L'opération par laquelle on produit l'oxydation de certaines substances par la fusion avec des réactifs solides constitue une *fusion oxydante*, dont nous nous occuperons au chapitre de la fusion (page 600).

L'*incinération* se fait ordinairement dans une capsule de platine ou de porcelaine, que l'on chauffe dans le moufle ou sur un brûleur à gaz, à une température modérée, mais soutenue, jusqu'à ce que toutes les substances charbonneuses, qui colorent d'abord la matière en noir, aient entièrement disparu. On laisse refroidir à l'abri de l'humidité et on pèse dans la capsule, qui a été tarée à l'avance et pesée au début avec la matière combustible.

On se sert de tubes avec courant d'air ou d'oxygène pour les matières trop difficiles à brûler ou bien lorsqu'on veut déterminer, en même temps que les cendres, l'eau et l'anhydride carbonique produits par la combustion. Cette modification s'applique notamment au graphite et à des anthracites très lents à consumer ; elle sert couramment pour l'analyse des matières organiques et des combustibles minéraux.

Le *grillage* proprement dit a pour objet: quelquefois d'amener certains métaux ou leurs oxydes inférieurs à un degré d'oxydation connu, le plus stable dans ces circonstances; plus souvent, de brûler certaines substances combinées aux métaux et de les transformer en composés volatils, tandis que les métaux sont, de leur côté, amenés à l'état d'oxydes. C'est ainsi qu'on grille les sulfures, les arséniures les arsénio-sulfures, les séléniures, les tellurures, les sulfo-antimoniures, les chlorures métalliques, pour obtenir les oxydes correspondants.

On se sert rarement de vases en platine, qui risquent, en général, d'être endommagés par la plupart de ces matières; on emploie plus souvent des capsules en porcelaine, après avoir eu soin de les chauffer vides à l'avance assez fortement, pour s'assurer qu'elles ne se cassent pas au feu; souvent aussi, pour les minerais naturels, on utilise les ***têts à rôtir***, qui ont été figurés plus haut (page 554). On a ordinairement la précaution d'en rendre la surface aussi unie que possible, en la frottant avec de la craie ou de la sanguine et lissant sous le doigt.

Les meilleurs fourneaux sont les moufles à charbon ou à gaz, où il ne pénètre que de l'air pur, sans gaz réducteurs, où l'on n'a pas à craindre le mélange de cendres, où l'on choisit à volonté la température convenable, en enfonçant le vase plus ou moins, et où il est assez facile d'atteindre et de remuer la matière, soit avec un crochet de fer à manche de bois, soit avec un gros fil de platine qu'on tient au bout d'une pince.

La matière à griller, réduite en poudre fine, afin de faciliter l'oxydation et aussi pour éviter les décrépitations et les projections, est étalée sur le têt en couche uniforme et peu épaisse.

Lorsqu'on introduit le têt dans le moufle chaud, on le recouvre d'un autre têt renversé, afin de modérer l'action de la chaleur, de diminuer en conséquence les projections et d'empêcher les pertes; on limite, en même temps, la quantité d'air introduite et, par là, en produisant une oxydation graduelle à température assez basse, on cherche à

n'obtenir que des composés volatils, anhydride sulfureux, anhydride arsénieux, oxyde d'antimoine, de préférence à des oxydes supérieurs, plus fixes.

Il faut, pour faciliter le grillage, renouveler la surface du minerai et empêcher la poudre de se pelotonner par un commencement de fusion, qui empêcherait l'air de pénétrer dans les petites masses agglomérées. A cet effet on découvre le têt au bout de quelques minutes et on remue les matières à l'aide du fil de platine ou du crochet de fer, que l'on a soin de tenir bien propre et décapé. En général, pour les minerais riches et fusibles, il est nécessaire de retirer le têt du moufle afin d'écraser les grumeaux.

Dans ce but on laisse refroidir hors du fourneau, on verse la matière dans un mortier d'agate, en détachant avec le crochet les parties adhérentes au têt ; on porphyrise et on remet la poudre dans le même têt pour continuer le grillage.

Il faut recommencer, si la matière s'agglomère encore, et l'écraser ainsi à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'elle cesse de se fritter et ne donne plus aucune odeur. Mais il y a avantage à réduire le plus possible le nombre de ces porphyrisations, qui sont autant de causes de pertes, et, pour cela, on doit avoir soin de faire le grillage à une température aussi basse que possible.

Avec les arséniures et arséniosulfures, il est quelquefois bon de mêler à la matière, déjà grillée et ne donnant plus de vapeurs, une certaine quantité de charbon en poudre, de chauffer sans remuer, puis de retourner le mélange avec le crochet de fer pour continuer le grillage. Cette pratique, empruntée d'ailleurs à la métallurgie, a pour objet de réduire par le charbon les arséniates et antimoniates provenant du grillage, en produisant des arséniures et antimoniures, et volatilisant une petite partie des corps nuisibles à l'état de combinaisons oxygénées intermédiaires, puis de dégager encore par le grillage une nouvelle quantité de ces composés. Ce moyen est réellement efficace ; mais, quoi qu'on fasse, on ne parvient pas à enlever aux métaux la totalité de l'arsenic ou de l'antimoine, auxquels ils étaient combinés.

Le soufre est plus facile à éliminer, parce qu'il éprouve deux actions successives dans le même sens, celle du grillage proprement dit et ensuite celle de la chaleur, qui, lorsqu'elle est assez vive, décompose presque tous les sulfates métalliques.

Il n'est cependant pas inutile, pour décomposer les sulfates, de recourir à la réduction partielle par le charbon de bois ou le graphite ; il se forme ainsi de l'anhydride sulfureux et il se régénère une certaine quantité de sulfure, qu'on soumet à un nouveau grillage.

Certains sulfates sont même décomposés directement par le charbon, ajouté en quantité insuffisante pour les ramener à l'état de sulfures ; il se produit de l'anhydride sulfureux et de l'oxyde de carbone. C'est ainsi que l'on peut décomposer, à température très modérée par le charbon, le sous-sulfate de peroxyde de fer

$$Fe^2O^3.SO^3 + 2C = 2FeO + SO^2 + 2CO,$$

tandis que ce même sulfate ne serait décomposable par la chaleur seule qu'à très haute température

$$Fe^2O^3.SO^3 = Fe^2O^3 + SO^2 + O.$$

Une autre réaction, dont il faut tenir grand compte dans le grillage, est celle qui se produit entre le sulfate et le sulfure d'un même métal, sous l'action d'un coup de feu et sans ajouter de charbon. C'est la réaction qui se produit dans l'opération métallurgique appelée le *rôtissage*. Elle donne naissance à de l'anhydride sulfureux, avec production de métal ou d'oxyde métallique.

$$SO^4Cu + Cu^2S = 3Cu + 2SO^2.$$
$$3SO^4Zn + ZnS = 4ZnO + 4SO^2.$$

On détermine cette réaction, à la suite d'un grillage assez avancé, en mélangeant bien intimement les matières dans le têt et chauffant fortement ; on recouvre à cet effet d'un autre têt renversé et on pousse au fond du moufle, ou bien sur un fourneau de calcination on entoure de charbons allumés. S'il y a excès de sulfate, on fera ainsi disparaître tout le sulfure ; quant au sulfate restant, il pourra être décomposé par la chaleur ou par l'addition d'une certaine quantité de carbonate

d'ammonium concassé en petits morceaux, qui formera du sulfate d'ammonium (1).

La difficulté est beaucoup plus grande pour les minerais plombeux, parce que, d'une part, le sulfate de plomb n'est pas décomposable par la chaleur, et que, de l'autre, l'oxyde de plomb et les sous-sulfures de plomb, qui se formeraient par l'addition de charbon, sont fusibles ; ils produiraient donc des masses fondues ou frittées, adhérentes au têt et incapables de fournir la réaction voulue. Aussi ne peut-on pas espérer de séparer par grillage tout le soufre d'un sulfure qui renferme du plomb (2). Il est vrai que les métallurgistes connaissent et utilisent des réactions entre le sulfure et l'oxyde ou le sulfate de plomb, qui les transforment en métal et anhydride sulfureux :

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO^2.$$
$$SO^4Pb + PbS = 2Pb + 2SO^2.$$

mais ces réactions qui se produisent fort bien, sous l'influence d'un coup de feu ménagé, sur la sole des fours, réussissent mal en petit et ne peuvent pas être utilisées dans les essais de laboratoire.

Nous devons dire quelques mots d'un autre mode de grillage, qui peut parfois rendre des services dans le cas des minerais sulfurés complexes. C'est le *grillage par la vapeur d'eau*.

V. Regnault a montré que, sous l'action de la vapeur d'eau au rouge sombre, il y a production d'oxydes métalliques fixes (Fe^3O^4, CuO, NiO, ZnO...), et formation d'hydrogène sulfuré. S'il y a une certaine quantité d'arséniures, arséniosulfures, antimoniosulfures, il se forme des oxydes volatils (As^2O^3, Sb^2O^3), qui sont entraînés avec l'hydrogène sulfuré dans le courant de vapeur d'eau et reforment plus loin des sulfures d'arsenic et d'antimoine ; l'élimination de l'arsenic et de l'antimoine n'ar-

(1) Berthier, *Traité des essais par la voie sèche*, t. I, p. 59.
(2) Berthier, *ibid.*

rive d'ailleurs à être complète que s'il y a un grand excès de pyrite de fer.

L'opération se fait dans un tube de porcelaine luté, placé dans un fourneau à réverbère ou sur une grille à gaz et traversé par un courant de vapeur d'eau surchauffée ; il reste dans la nacelle un mélange des gangues, des oxydes métalliques fixes et des métaux précieux réduits. Sur cette réaction de laboratoire a été instituée, par Cumenge et Rivot, une méthode industrielle de traitement des minerais complexes aurifères ou argentifères (1). Au point de vue analytique, on peut utiliser cette réaction pour éliminer l'arsenic et l'antimoine d'un minerai pyriteux en vue de simplifier la recherche ultérieure des métaux; mais il est difficile de recueillir les substances volatiles pour les doser.

L'*oxyde mercurique*, HgO, est employé comme oxydant pour quelques opérations analytiques : chauffé avec des sulfures, il en détermine l'oxydation rapide avec volatilisation du mercure et de l'anhydride sulfureux produits ; il faut avoir soin d'employer une grande quantité de réactif pour éviter que l'action soit trop vive et détermine une explosion ou une projection.

Chauffé avec certains chlorures, il sert à les transformer en oxydes ; le chlorure de magnésium notamment passe ainsi à l'état de magnésie presque insoluble et on peut le séparer des chlorures alcalins, que le bioxyde de mercure a laissés inaltérés.

Le réactif étant ordinairement préparé au moyen du bichlorure de mercure et d'une dissolution de soude, il importe de s'assurer s'il ne retient pas d'alcali et, pour cela, d'essayer s'il ne laisse aucun résidu, quand on en chauffe au rouge une certaine quantité dans un creuset de platine.

(1) Rivot, *Nouveau procédé de traitement des minerais d'or et d'argent* (*Annales des mines*, 1870).

C) *Calcination réductive.*

On opère quelquefois la réduction des oxydes métalliques par mélange intime avec du charbon et calcination dans un creuset. Le minerai d'étain (cassitérite), les minerais de fer oxydés, anhydres ou hydratés, et d'autres oxydes peuvent être ainsi, à température élevée, réduits à l'état de métal. Mais les petits grains métalliques restent isolés; le charbon lui-même s'oppose à leur réunion. Cette opération ne peut donc être employée que comme préliminaire d'un autre traitement variable selon la nature du métal.

On évite cette difficulté en se servant d'un *creuset brasqué*, dans lequel on expose la matière à une température très élevée. On cherche alors, en général, à produire une fusion complète, de manière à rassembler le métal en un globule ou un culot unique, en réunissant d'autre part toutes les gangues au moyen de fondants; c'est alors une *fusion* proprement dite, opération sur laquelle nous aurons à revenir un peu plus loin.

Lorsqu'il n'y a pas fusion, la matière éprouve, dans la cavité ménagée au milieu de la brasque, une réduction qui, à la surface, pourrait être attribuée au contact direct du charbon, mais qui, à distance de la surface, ne peut s'expliquer que par une réaction de gaz réducteurs, comme l'oxyde de carbone, ou par le transport de particules charbonneuses dans des conditions qui n'ont pas encore été bien expliquées; c'est ce qu'on appelle une *cémentation*, par analogie avec l'opération par laquelle le fer doux est transformé en acier, par chauffage au milieu du charbon.

La réduction se propage du dehors au dedans et n'arrive à être complète, si la matière reste pulvérulente, qu'après un temps variable avec la température et avec la masse sur laquelle on opère. Lorsque cette masse est un peu considérable, la cémentation serait beaucoup trop lente à se produire; Berthier a donné le moyen d'abréger beaucoup l'opération en

calculant approximativement la quantité de charbon qui serait nécessaire pour former de l'anhydride carbonique avec l'oxygène et mêlant à l'oxyde une quantité de charbon un peu moindre, puis chauffant dans un creuset brasqué; alors le charbon mélangé et celui de la brasque agissent simultanément sur l'oxyde, la réduction est prompte et complète et l'on évite les inconvénients qu'aurait pu produire l'emploi d'un excès de charbon (1).

Berthier a remarqué aussi que, pendant la cémentation, l'oxyde est tout entier ramené au minimum d'oxydation, avant que le métal commence à se produire à la surface.

Il se fait ensuite une couche métallique grenue et sans éclat, plus ou moins épaisse et occupée au centre par l'oxyde ramené à ce minimum d'oxydation. Ainsi, quand on cémente de l'oxyde rouge de fer, toute la masse se change en oxyde magnétique, puis en oxyde des battitures et elle se recouvre ensuite d'une couche de fer métallique, dont l'épaisseur s'accroît peu à peu (2).

Il faut observer que le produit de la réduction d'un oxyde par le charbon n'est pas toujours un métal pur, mais quelquefois un carbure. Beaucoup de métaux peuvent, à température élevée, se combiner avec le carbone.

Le *charbon* employé pour la cémentation des oxydes métalliques est ordinairement du charbon de bois aussi pur que possible, exempt d'écorce, qui renferme le plus de cendres, et réduit en poudre. Lorsqu'on mélange du charbon avec les oxydes, on choisit quelquefois le charbon de sucre, c'est-à-dire obtenu par la calcination du sucre cristallisé pur, complètement exempt de cendres. On peut aussi employer l'amidon bien desséché ou torréfié, que son état d'extrême division permet de mélanger très intimement avec la matière.

On se sert aujourd'hui fréquemment de l'*hydrogène* pour opérer les réductions sans fusion, c'est-à-dire, à proprement parler, les calcinations réductives.

(1) Berthier, *Traité des essais par la voie sèche*, t. I, p. 64.
(2) *Ibid.*, p. 63.

Lorsqu'il suffit d'une température très modérée, où le verre ne risque pas d'être fondu, on fait usage des tubes de verre avec ampoule soudée, dans laquelle on introduit la matière avec beaucoup de précaution pour n'en pas perdre ; on peut la faire glisser par le plus gros tube, lorsqu'elle est en grains, en s'aidant d'une barbe de plume, ou bien ou la met à l'extrémité d'une petite spatule demi-cylindrique ou d'une plume d'oie fendue en deux moitiés, que l'on fait entrer dans le tube et qu'on retourne dans l'ampoule pour faire tomber la poudre. Pour savoir au juste sur quel poids on opère, il est bon de peser le petit tube après l'avoir bien desséché et de le peser une seconde fois quand la matière a été introduite. On le pèsera une troisième fois après la réduction pour éviter toute perte de matière. Le tube est relié par des bouchons ou par des bouts de tuyau de caoutchouc d'une part, avec l'appareil à hydrogène et, d'autre part, avec le tube de dégagement ou de condensation. L'ampoule est chauffée à la température convenable sur une lampe à alcool ou au-dessus d'un brûleur à gaz, à une distance suffisante ; on peut également la placer sur un bain de sable, en l'enterrant en majeure partie dans le sable fin pour la chauffer plus également et très modérément.

Quand la calcination réductive doit se faire à plus haute température, on se sert plutôt d'un tube en porcelaine, dans lequel on introduit une nacelle, pesée à l'avance avec la matière à réduire.

On dispose le tube sur un fourneau à reverbère ou sur une grille à gaz et on fait passer le courant d'hydrogène. Lorsque l'air en a été complètement expulsé et qu'il n'y a plus aucun danger d'inflammation, on chauffe le tube très progressivement, de manière à ne pas dépasser le rouge sombre avant une demi-heure en général et quelquefois plus ; puis on pousse le feu jusqu'au rouge vif et l'on se tient à cette température assez longtemps, pour que le métal réduit ou l'oxyde ramené au minimum ne risque pas de se réoxyder rapidement à l'air ; puis on laisse refroidir peu à peu, sans interrompre le courant

gazeux, jusqu'à ce que le tube soit froid; on en retire alors la nacelle, qu'on pèse afin de constater la perte de poids; on soumet ensuite la matière réduite aux opérations convenables pour la suite de l'analyse.

La marche de la réduction est la même avec le petit creuset de H. Rose. La matière est pesée à l'avance, seule ou dans le creuset taré, dont elle ne doit occuper que la moitié inférieure au plus; on place le couvercle et on dispose le creuset sur un triangle en gros fil de platine au-dessus d'un brûleur de Bunsen, préservé de l'agitation de l'air par un support cylindrique (système Berthelot). On fait arriver par le tuyau en terre de pipe le courant lent d'hydrogène et, après quelques minutes seulement, on allume le bec Bunsen, dont on modère aussitôt la flamme, de façon à échauffer graduellement le creuset.

On élève la température plus ou moins vite et plus ou moins haut, suivant la nature de l'oxyde, on la maintient quelque temps et, lorsqu'on juge que la réduction est complète, on baisse la flamme et on éteint le brûleur. On laisse refroidir complètement le creuset avant d'arrêter le courant de gaz réducteur et de toucher à l'appareil. On enlève le couvercle, on pèse le creuset et on en retire la matière pour la soumettre aux opérations ultérieures de l'analyse.

Dans la plupart des cas, il importe de n'employer que le gaz hydrogène parfaitement pur et desséché; les impuretés habituelles (hydrogène sulfuré, hydrogène arsénié, carbures d'hydrogène,...) peuvent aisément souiller le métal réduit et en modifier le poids et la composition. La vapeur d'eau pourrait le réoxyder d'une façon très sensible. Nous avons vu plus haut (page 351) comment se prépare le gaz pur et sec.

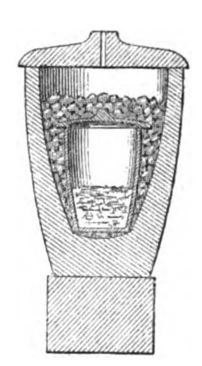
Quelquefois, au contraire, on peut n'avoir pas à craindre ces impuretés pour la réduction que l'on veut produire et il suffit d'arrêter la vapeur d'eau. On peut même, dans des cas assez rares, employer comme réducteur le gaz d'éclairage lorsque les carbures d'hydrogène, l'acide sulfhydrique et les autres impuretés du gaz ne peuvent avoir aucune influence.

D) *Calcination sulfurante*, *chlorurante*, etc.

On opère d'une façon analogue les calcinations qui ont pour but non pas la réduction proprement dite, mais la transformation de la matière, notamment sa sulfuration ou sa chloruration.

La *sulfuration* sans fondants s'obtient presque toujours par le soufre ou par l'hydrogène sulfuré, très rarement par le sulfure de carbone.

Le soufre est employé à l'état de *soufre en canon* pulvérisé ou, plus souvent, à l'état de *fleur de soufre;* celle-ci contient presque toujours un peu d'acide sulfurique, mais il ne nuit pas, en général, et disparaît dans la calcination. On se sert ordinairement d'un *double creuset*, de la façon suivante : on mêle le réactif à la matière minérale en poudre, on introduit le tout dans un creuset de porcelaine taré et celui-ci, avec son couvercle, dans un creuset de terre (fig. 146) destiné à protéger le premier contre les changements brusques de température et en même temps contre les rentrées d'air. A cet effet, on place entre les deux couvercles des morceaux de charbon, qui deviennent incandescents pendant la calcination et entretiennent autour du creuset de porcelaine une atmosphère réductive jusqu'au refroidissement. Le creuset de terre, placé sur un fromage, est chauffé graduellement dans un four de calcination ; il y a dégagement de vapeurs de soufre, qui viennent donner des flammes bleues à la surface. Quand elles ont cessé de se produire, on pousse le feu jusqu'au point que l'on croit être convenable, puis on retire les charbons en ignition et on laisse refroidir. On ne soulève le couvercle du creuset de terre que lorsque le refroidissement est complet, afin d'éviter toute oxydation de la matière sulfurée. On enlève alors les morceaux de charbon, on retire le creuset de porce-


Fig. 146.

laine et on pèse le sulfure ou on le soumet au traitement.

Le petit creuset de H. Rose (page 557) fournit une excellente solution pour de petites quantités de matière à sulfurer, en opérant sur un brûleur à gaz.

Le petit creuset ayant été taré, on y met la poudre pesée à l'avance seule ou dans le creuset ; on y ajoute de la fleur de soufre en volume à peu près comparable à celui de la poudre, mais cependant de manière à ne pas dépasser la moitié ou les deux tiers de la hauteur du creuset, on dispose l'appareil sur son support et on fait arriver par le tube un courant lent d'hydrogène ; puis on allume le brûleur et on chauffe très doucement, aussi longtemps qu'il y a sur les bords du creuset des flammes bleues formées par la combustion des vapeurs de soufre. Aussitôt après leur disparition, on donne plus de gaz pour obtenir une température assez élevée pendant quelques minutes ; on laisse refroidir sans interrompre le courant d'hydrogène, qui protège contre toute rentrée d'air, puis on l'arrête, on découvre et pèse le creuset avec le sulfure produit.

Fréquemment il arrive que la sulfuration est incomplète par une première opération et qu'il faut la recommencer jusqu'à 3 ou 4 fois, en remettant toujours une nouvelle quantité de fleur de soufre, qu'on mélange avec la matière autant que possible (H. Rose).

Il y a souvent avantage à remplacer le soufre et le courant d'hydrogène par un simple courant d'hydrogène sulfuré sec (A. Carnot) (1).

L'opération se conduit absolument de la même façon qu'avec l'hydrogène, mais on n'a pas à mêler de soufre à la matière, ni à modérer avec soin l'échauffement du creuset de crainte de boursouflement et de perte de matière ; on n'a pas non plus l'ennui de recommencer plusieurs fois la même opération pour obtenir une sulfuration complète ; il suffit de prolonger suffisamment le courant d'hydrogène sulfuré, dont l'action

(1) *Comptes rendus*. 21 juillet 1879.

est plus efficace que celle du soufre, parce qu'elle s'exerce d'une façon continue et à température plus élevée.

Les matières restent longtemps pulvérulentes et peuvent être pénétrées par le gaz dès la température ordinaire. En chauffant très doucement au début, on peut expulser, en présence du gaz sulfurant, sans aucune perte de métal, les dernières portions de sels ammoniacaux laissées par un lavage imparfait des précipités. A une température plus élevée, l'action simultanée de l'hydrogène et des vapeurs de soufre, provenant de la dissociation du gaz sulfhydrique, réussit à sulfurer entièrement des composés métalliques oxydés, tels que des oxydes, carbonates, sulfates et arséniates, dont la transformation par le soufre seul ne pourrait devenir complète qu'au moyen de fusions répétées. Les avantages spéciaux de l'hydrogène sulfuré sont donc de présenter une action sulfurante plus énergique que celle du soufre mélangé à l'avance et de pouvoir l'exercer entre des limites de température beaucoup plus écartées.

Le résultat final de la sulfuration est le même dans les deux cas, pour certains métaux : le zinc ou le manganèse, par exemple, qui arrivent toujours à l'état de protosulfures ZnS, MnS; mais il n'en est pas toujours de même, lorsque les métaux sont susceptibles de se combiner au soufre en différentes proportions. La calcination avec du soufre dans le courant d'hydrogène conduit, en général, au minimum de sulfuration; l'hydrogène sulfuré donne lieu à une sulfuration plus avancée. Il y a lieu de choisir entre les deux réactifs gazeux, pour obtenir telle ou telle combinaison bien définie, soit en vue d'une attaque ultérieure, soit en vue du dosage du métal (A. C.).

Pour certains métaux, l'hydrogène sulfuré donne un sulfure bien défini : NiS, MoS^2, TuS^2.

Pour d'autres, le sulfure défini, FeS, Cu^2S, ne s'obtient que par le courant d'hydrogène, tandis que l'hydrogène sulfuré donne des persulfures de composition incertaine. Dans ce dernier cas, il suffit, après l'emploi de l'hydrogène sulfuré, de ramener le sulfure au minimum par l'hydrogène seul.

Dans un très petit nombre de cas, on a recours au *sulfure de carbone* pour produire une sulfuration que l'on ne peut obtenir par le soufre ou l'hydrogène sulfuré; parfois aussi on emploie simultanément les vapeurs de soufre ou l'hydrogène sulfuré et le charbon ou une matière organique riche en carbone, que l'on mêle intimement avec la matière, réduite elle-même en poudre très fine. L'action de ces réactifs dans un tube chauffé, où a été placée la matière en poudre, peut produire des effets très énergiques de réduction et de sulfuration, notamment sur des oxydes très réfractaires. Mais, pour l'analyse, on n'a presque jamais besoin de recourir à ce procédé.

Le *sulfure de mercure*, HgS, sert quelquefois comme sulfurant, lorsqu'on veut éviter l'introduction de réactifs fixes et l'emploi de courants gazeux, tout en opérant à une température plus élevée que ne le permet le soufre à cause de sa volatilité. Le sulfure de mercure est décomposé par beaucoup de métaux, qui passent à l'état de sulfures; le mercure réduit et l'excès de réactif sont volatilisés. Les oxydes donnent naissance à des sulfures et à de l'anhydride sulfureux; la réaction est quelquefois assez vive; l'opération se fait dans un creuset de porcelaine couvert.

La *chloruration* par voie sèche s'opère souvent par le chlore ou par l'acide chlorhydrique gazeux. Celui-ci est employé pour la transformation des oxydes et le chlore pour celle des métaux ou alliages. On a presque toujours pour objet de séparer différents chlorures en raison de leur volatilité ou de leur décomposition au contact de l'eau.

L'*acide chlorhydrique gazeux*, bien desséché, est conduit dans le tube en verre, en porcelaine ou en platine, où il doit agir sur le mélange des oxydes, placé dans une nacelle de porcelaine ou de platine; ce tube est chauffé au rouge sombre. Certains oxydes sont ainsi transformés en chlorures plus ou moins volatils, tandis que d'autres, notamment l'alumine, l'oxyde de chrome,... restent inattaqués. C'est ainsi qu'on

sépare le chlorure de fer, volatilisé et entraîné par le courant gazeux, de l'alumine et de la silice, qui ne sont pas chlorurées (méthode de H. Deville); on pourrait aussi séparer l'oxyde de fer des terres alcalines, transformables dans ces mêmes conditions en chlorures non volatils, et celles-ci, dont les chlorures sont facilement solubles dans l'eau, des terres proprement dites qui ne sont pas transformées à chaud par l'acide chlorhydrique gazeux.

Le *chlore*, à l'état de gaz parfaitement sec, est dirigé dans le tube de verre où l'on a placé la matière et que l'on chauffe peu à peu sur une grille à charbon ou à gaz; on détermine ainsi la transformation des métaux et des autres éléments non oxydés en chlorures, que l'on parvient à isoler plus ou moins bien les uns des autres en se servant de leur fixité ou de leur volatilité plus ou moins grandes (méthode d'Henri Rose) pour l'analyse des alliages complexes; on peut quelquefois favoriser la séparation en donnant plus de fixité à l'un des chlorures, par combinaison avec un autre chlorure, par exemple, en arrêtant le perchlorure de fer volatil sur une colonne de chlorure de potassium sec (méthode de Schlœsing pour l'analyse des fontes).

Les oxydes ou les combinaisons oxygénées n'étant pas, en général, transformées par le chlore sec, peuvent être isolées des matières à l'état métallique; on pourra faire ainsi la recherche des scories dans le fer métallique (méthode de R. Frésénius, 1865); ou bien encore, on pourrait, pour rechercher les traces de matières étrangères contenues dans le fer métallique, procéder par oxydation (moufle ou acide azotique), réduction par l'hydrogène au rouge sombre (Fe, MnO, SiO^2, Ph^2O^5) et attaque par le chlore, pour volatiliser le fer seul.

La chloruration peut encore se faire, dans certains cas, sans courant gazeux et cependant par voie sèche, au moyen de chlorures facilement décomposables et volatils :

Le *sel ammoniac* ou *chlorure d'ammonium*, AzH^4Cl, cède assez facilement du chlore aux oxydes avec dégagement de

vapeur d'eau et d'ammoniaque; la transformation commence quelquefois à la température ordinaire; elle s'achève dans le creuset fermé sous l'action d'une chaleur très modérée. Les hydrates alcalins et beaucoup d'oxydes métalliques sont ainsi convertis en chlorures.

Les carbonates peuvent être également changés en chlorures par ce procédé.

Les silicates eux-mêmes éprouvent de la part du sel ammoniac, sous l'action d'une chaleur modérée, une transformation que l'on facilite encore par le mélange avec de la chaux ou du carbonate de calcium. Il se fait notamment des chlorures alcalins et alcalino-terreux solubles dans l'eau, tandis qu'il reste des silicates insolubles de calcium, magnésium, aluminium, etc. C'est le principe de l'opération que Lawrence Smith a recommandée pour la recherche rapide des alcalis dans les silicates.

On se sert quelquefois de *sel marin*, NaCl, pour transformer en chlorures certaines substances, que l'on veut expulser par volatilisation, comme l'arsenic ou l'antimoine.

On emploie aussi, dans un but analogue, le *protochlorure de mercure*, Hg^2Cl^2; ce chlorure est décomposé par beaucoup de métaux et, si l'on chauffe modérément dans un creuset, le mercure précipité se volatilise avec l'excès du réactif.

De semblables opérations pourraient s'effectuer avec des tubes ou avec des creusets de porcelaine, pour obtenir des *bromures* ou des *iodures*, soit au moyen de courants gazeux (brome ou iode), soit au moyen du bromure ou de l'iodure de mercure. Mais on ne fait pas, jusqu'ici, usage de ces réactions en vue de l'analyse.

On conçoit que d'autres substances volatiles puissent être utilisées d'une manière analogue dans les opérations de voie sèche.

L'ammoniaque, le cyanogène, les oxydes d'azote, l'oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène... trouveront peut-être des applications de ce genre.

L'*acide fluorhydrique gazeux* est déjà employé dans l'analyse des silicates; les *fluorhydrates de fluorure d'ammonium*, de *fluorure de potassium* et de *fluorure de sodium* sont également utilisés pour la désagrégation des silicates par voie sèche, lorsque l'on veut éliminer le silicium à l'état de fluorure pour rechercher et doser les bases qui étaient combinées à la silice. Nous nous bornerons ici à mentionner l'emploi des composés fluorés, renvoyant pour tous les détails au chapitre consacré à l'analyse des silicates.

Nous devons signaler au même titre les *composés sulfatés*, qui servent à la désagrégation par voie sèche, non seulement des silicates, mais de plusieurs autres substances minérales : composés de l'alumine, fers chromés, fers titanés, composés du tantale, etc., qui résistent aux réactifs de la voie humide.

Les *bisulfates d'ammonium*, de *potassium* et de *sodium* agissent un peu à la manière des acides, mais plus énergiquement et jusqu'à la température du rouge sombre ou même du rouge vif, parce que c'est seulement à ces températures, que se décomposent respectivement le bisulfate d'ammonium et les bisulfates alcalins.

Le *bisulfate d'ammonium* est ordinairement préparé au début de l'opération même, en mêlant la matière parfaitement porphyrisée avec du sulfate d'ammonium pur et bien pulvérisé, puis introduisant dans un creuset de platine, où l'on ajoute de l'acide sulfurique pur.

On emploie depuis 5 jusqu'à 10 et 12 parties de bisulfate pour 1 partie de la substance, qui doit toujours être porphyrisée avec grand soin, pour que l'attaque puisse être complète. Après avoir fait le mélange dans le creuset de platine et ajouté quelquefois un peu d'acide sulfurique, afin de commencer plus tôt l'attaque, on chauffe lentement, de façon à ne pas avoir un dégagement trop abondant de vapeurs. La masse est maintenue longtemps au rouge sombre, puis abandonnée au refroidissement avant que les fumées blanches aient disparu. On traite ensuite par l'eau, qui désagrège la

matière et enlève les parties solubles. S'il y a un résidu inattaqué, la même opération sera renouvelée.

L'emploi des *bisulfates alcalins* sera exposé dans le chapitre consacré à la fusion (Voir p. 628).

Enfin certains réactifs peuvent aussi être employés comme agents de transformation et de désagrégation, sans cependant subir ni volatilisation ni fusion.

La *chaux* ou le *carbonate de calcium*, en mélange très intime avec un silicate inattaquable aux acides, peut, sous l'action d'une température élevée, modifier la composition du silicate, au point de le rendre complètement attaquable.

La base paraît agir par simple contact, sans qu'il y ait aucune fusion; mais il faut, pour arriver à ce résultat, que la chaux ou le carbonate, qui se transforme en chaux, soit en proportion suffisante (au moins 1 1/2 ou 2 parties de chaux pour 1 de silicate) et que le contact des matières soit rendu très intime par une porphyrisation avancée du silicate et une longue trituration du mélange (E. Rivot).

Nous retrouverons plus loin l'emploi de ces réactifs en étudiant les principaux *fondants* (Voir p. 655).

---

§ 25.

DISTILLATION

Nous ne parlerons ici que de la *distillation sèche*, c'est-à-dire pratiquée sur une substance solide, la distillation des liquides ou distillation ordinaire devant être rapportée aux opérations de la voie humide (Voir p. 663).

Certaines substances se vaporisent totalement ou partiellement sous l'action de la chaleur seule. Les éléments ainsi transformés en vapeurs peuvent se condenser par refroidissement et former soit un dépôt solide, qu'on appelle un *sublimé*, soit une matière liquide; mais ils peuvent aussi rester à l'état gazeux; la distillation des produits organiques et des houilles donne ainsi naissance à des produits gazeux et à des produits condensables, ainsi qu'à un résidu solide.

Cette opération est surtout appliquée, dans l'analyse industrielle, aux minerais de soufre et de mercure et aux combustibles minéraux, principalement aux houilles proprement dites, dont les produits volatils peuvent être utilisés.

Nous avons déjà vu que les appareils spécialement employés pour les distillations sont les cornues, que l'on chauffe d'ordinaire dans des fourneaux à dôme ou à réverbère, soit avec le charbon de bois, soit avec le gaz.

Pour que la distillation se fasse bien, il convient de chauffer non seulement la panse de la cornue, en poussant le feu graduellement, mais aussi le dôme où se feraient des condensations partielles; on y réussit en disposant le laboratoire complet du fourneau de manière à recouvrir la cornue et à la chauffer de toutes parts. Dans certains cas on place des charbons sur une grille au-dessus de la cornue (fig. 147), quelquefois autour d'elle sur une grille circulaire. On fait rendre le col, soit dans un ballon, une fiole ou un tube, soit dans une allonge refroidie par l'air ou par un courant d'eau (fig. 148).

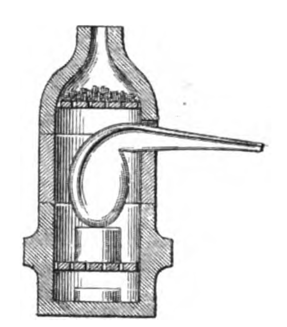


Fig. 147.

Les matières distillées se condensent dans le récipient et dans le col même, si elles sont solides; elles se réunissent dans le récipient, si elles sont liquides; elles peuvent être conduites sous une cloche ou un tube gradué pour être mesurées si elles restent à l'état de gaz; dans ce dernier cas surtout, il est indispensable que tous les joints des appareils

soient bien exactement fermés par un lut approprié ou par du caoutchouc, pour empêcher toute perte de vapeur ou de gaz. Nous allons revenir sur ces divers points.

Lorsque le but de l'opération est de *sublimer* une matière qui se condense facilement à l'état solide, on se sert d'un matras en verre, que l'on chauffe en général sur un bain de sable et que l'on casse après refroidissement; ou bien de deux capsules dont l'une est chauffée par une lampe, l'autre renversée au-

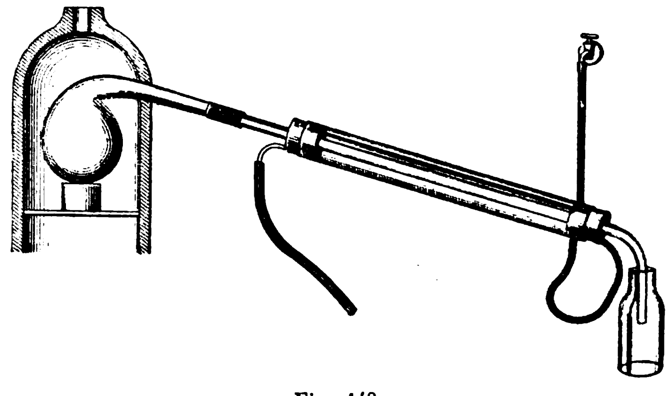


Fig. 148.

dessus de la première et, au besoin, refroidie par un linge mouillé; ou de deux creusets superposés d'une façon analogue. On peut aussi prendre comme condenseur une capsule métallique ou un couvercle de creuset de forme concave, que l'on maintient rempli d'eau froide sur la capsule ou le creuset servant à la vaporisation.

Dans la plupart des cas, la *condensation des vapeurs* est plus difficile et, pour qu'il n'y ait pas de perte, il faut prolonger le contact avec des parois exposées à l'air ou même refroidies par de l'eau constamment renouvelée.

Assez souvent il suffit d'une cornue à col suffisamment long, que l'on garantit par un écran de la chaleur du fourneau. Pour rendre la condensation complète, on fait aboutir l'extrémité du col à la surface de l'eau d'une capsule ou d'une terrine (fig. 149), de manière à ne pas en boucher tout à fait

l'orifice, pour qu'un refroidissement de la cornue n'entraîne pas une aspiration de l'eau; on fait pénétrer dans le col un linge ou un papier buvard, qui s'imprègne d'eau, refroidit le verre et donne en même temps de la vapeur d'eau, qui contribue à refroidir les vapeurs de la distillation (mercure, soufre, etc.).

D'autres fois on refroidit le col de la cornue, à une distance suffisante du fourneau pour ne pas le casser, par un linge ou un papier buvard mouillé qu'on remplace souvent, ou mieux



Fig. 149. Fig. 150.

qu'on entretient constamment mouillé au moyen d'un vase à robinet placé au-dessus (fig. 150). Si l'on veut une réfrigération plus énergique, on relie par un caoutchouc le col de la cornue avec une allonge en verre, que l'on entoure d'un linge mouillé ou mieux d'un manchon traversé par un courant d'eau froide. L'allonge s'ouvre dans le récipient où l'on veut recueillir le liquide condensé, si l'on n'a pas à s'occuper des gaz qui peuvent se dégager.

Dans le cas où l'on aurait à recueillir à la fois des liquides et des gaz, on remplacerait le flacon ouvert par un petit flacon bouché à deux tubulures; un tube de dégagement conduirait le gaz sous une éprouvette ou sous une cloche, où il pourrait être mesuré et soumis aux essais que l'on jugerait à propos de faire.

---

§ 26.

FUSION

Au point de vue analytique, on peut se proposer différents buts en opérant la fusion d'une substance.

Dans certains cas, on ne considère ce changement d'état que comme le terme d'une calcination poussée jusqu'à une température suffisante et ayant pour but de bien définir l'état chimique sous lequel la matière pourra être pesée. On est sûr d'expulser ainsi l'eau de combinaison de certains sels ou l'excès d'acide qu'ils peuvent contenir et de les réduire à une composition connue. Les composés alcalins, en général, et beaucoup d'autres substances minérales peuvent être amenés à un état de liquidité plus ou moins parfait, sans intervention d'aucun réactif.

Quelquefois la fusion est pratiquée sur des métaux, des sulfures ou des arséniures métalliques, etc., en vue de les isoler d'une autre substance terreuse par liquation ou d'une substance volatile par distillation.

Mais, le plus souvent, la fusion a pour but de modifier la composition de la substance primitive par l'emploi de réactifs appropriés : tantôt il s'agit de changer l'état de combinaison des éléments dans le but de les séparer, comme dans la fusion du sulfate de baryum avec le carbonate de sodium; tantôt de transformer un silicate difficilement fusible ou inattaquable par les acides en un silicate plus fusible ou plus attaquable.

Dans un très grand nombre de cas, la fusion avec des réactifs est destinée à extraire les métaux plus ou moins purs de leurs minerais ou à isoler leurs combinaisons (ordinairement

sulfurées ou arséniées) des gangues pierreuses qui les accompagnaient.

Cette dernière opération est ce qu'on appelle une *fonte crue*, par application du terme usité en métallurgie pour désigner une opération semblable.

L'extraction des métaux de leurs minerais exige presque toujours soit une *réduction*, si le minerai était oxydé, soit une *désulfuration*, s'il était formé de sulfures ou d'autres composés analogues (séléniure, tellurure, arséniure, arséniosulfure...); mais elle est, en outre, accompagnée d'une séparation des gangues pierreuses.

A cette dernière catégorie appartiennent les opérations qui constituent, à proprement parler, les *essais des minerais par la voie sèche.*

La nature des creusets doit être choisie d'après celle des matières que l'on se propose de fondre et la température que l'on prévoit être nécessaire.

Pour la dimension, on peut donner comme règle générale d'employer les plus petits possible; mais on doit tenir compte du boursouflement plus ou moins considérable que la matière peut éprouver en fondant; il ne faut pas qu'elle puisse monter jusqu'au bord et surtout qu'elle risque de le dépasser; cela oblige souvent à prendre des creusets qui sembleraient, au premier abord, beaucoup trop grands pour la poudre sèche.

Il faut tasser la poudre dans le creuset au moyen d'un pilon d'agate ou d'un tube de verre arrondi et, s'il y adhère un peu de la matière, la faire retomber avec une barbe de plume. Quelquefois on humecte très légèrement la poudre, pour qu'elle se tasse mieux.

On chauffe sur l'appareil convenable, à gaz ou à charbon, le creuset garni de son couvercle, qu'on soulève de temps en temps, pour voir s'il se produit un boursouflement et s'il y a quelques précautions à prendre, telles que d'enlever le couvercle pendant quelques instants, si la matière se gonfle peu, attendre pour le remettre qu'elle se soit affaissée; ou bien laisser l'un des bords du couvercle soulevé à demeure

ou encore ôter tout à fait le couvercle, si l'on craint que la matière monte par-dessus les bords; il est quelquefois difficile d'empêcher cet accident, le boursouflement étant avec certaines substances beaucoup plus grand qu'on aurait pu le prévoir par analogie avec d'autres déjà expérimentées.

Lorsque le boursouflement est terminé, la matière entre généralement en fusion tranquille; on rend la fusion complète en couvrant le creuset et donnant un petit coup de feu, qu'on prolonge le moins possible, pour éviter soit les pertes par volatilisation, soit la corrosion du creuset.

Si l'on a opéré dans un *creuset de platine* et qu'il faille prendre le poids de la matière fondue, on laisse la température s'abaisser jusqu'au rouge très sombre, et on introduit le creuset dans le dessiccateur, pour le laisser refroidir entièrement avant de le porter sur la balance. Mais si l'on doit retirer du creuset le culot de matière fondue, pour la pulvériser et la traiter par l'eau ou par les acides, il convient de le refroidir brusquement, afin de déterminer une contraction rapide du vase et de la matière contenue, qu'il sera ensuite bien plus facile de faire sortir du creuset. Dans ce but, on le retire du moufle ou de la flamme du brûleur pendant qu'il est encore au rouge très vif et on le plonge immédiatement dans l'eau froide en n'y faisant entrer que la partie inférieure; si la spatule de platine était dans le creuset et se trouve emprisonnée dans le culot solidifié, elle en facilite beaucoup l'extraction. Il va sans dire qu'on ne doit pas faire pénétrer l'eau dans le creuset; car on s'exposerait à de dangereuses projections, surtout si elle parvenait au contact de matières caustiques, comme celles qu'on fond dans les *creusets d'argent*.

Les petits creusets de platine employés pour les fusions à très haute température ne peuvent, en général, être retirés des fourneaux qu'après un certain temps et ne sont plus assez chauds pour opérer comme il vient d'être dit; on compte sur leur évasement et sur la légère déformation qu'ils subissent sous la pression des doigts pour en faire sortir le petit culot solidifié.

Quand la fusion a été faite dans un *creuset de fer*, dès que

l'opération est terminée, on fait écouler le métal fondu en inclinant le creuset, que l'on a saisi avec une pince courbe et solide. La scorie est quelquefois séparée du métal par cette opération même; on la fait ensuite tomber par un choc du creuset retourné ou en employant un ciseau. D'autres fois, elle accompagne le métal; mais, si celui-ci est reçu dans une lingotière, elle reste à la surface et peut en être séparée après refroidissement.

Dans les essais de plomb, d'argent ou d'or, pratiqués au moyen d'un *creuset de terre*, on peut souvent procéder de la même façon et couler le plomb et la scorie dans une lingotière; mais on doit craindre de laisser quelque grenaille de métal dans le creuset et l'on préfère ordinairement laisser le creuset se refroidir en repos, de manière que le plomb se réunisse bien au fond; puis on casse le creuset et on retire le culot, qu'on frappe au marteau et qu'on nettoie bien avant de le peser.

Quand il s'agit de fusions à opérer dans les *creusets brasqués*, comme cela se présente par exemple dans les essais de fer, on procède de la façon suivante : la poudre préparée pour l'opération et déposée sur un papier glacé est versée dans la cavité de la brasque; s'il en reste quelques parties sur les bords, on les fait tomber à l'aide d'une barbe de plume ou d'un pinceau mou; on presse un peu avec le pilon d'agate, en commençant par les bords, pour tasser la matière et lui donner, autant que possible, une surface un peu convexe. On met par-dessus un peu de charbon en poudre, qu'on presse légèrement avec le doigt et on achève de remplir le vide du creuset avec de la brasque, qu'on tasse assez fortement avec le pilon.

Fig. 151.

On ferme alors avec le couvercle qu'on assujettit solidement sur les bords du creuset, en y pressant fortement avec la main un rouleau d'argile. On fixe de même avec de l'argile la base du creuset sur un fromage un peu plus large (fig. 151), qui doit servir à l'élever de 6 à 8 centimètres au-dessus de la grille et lui donner une assiette suffisante; cela est surtout nécessaire quand on doit

le chauffer très fortement au milieu d'une masse de charbon et de coke, dont la pression inégale sur les divers côtés pourrait le renverser.

Le creuset ainsi préparé doit être employé assez tôt pour que l'argile ne se soit pas desséchée et fendillée, car elle n'aurait plus assez d'adhérence; si l'opération se trouve retardée et remise au lendemain par exemple, il sera bon de maintenir l'argile humide en l'enveloppant d'un linge mouillé.

On place sur la grille soit un seul, soit plusieurs creusets, suivant les dimensions du fourneau et celles des creusets; s'il y en a plusieurs, on a soin de les espacer régulièrement en laissant entre eux des intervalles suffisants pour que le combustible puisse y pénétrer facilement et les entourer, on garnit avec précaution le fourneau de charbon noir, depuis la grille jusqu'au-dessus des creusets; on verse par-dessus une pelletée de charbons bien allumés et on achève de remplir la cuve avec du charbon noir. Le feu se propage peu à peu dans les deux sens, sous la seule influence de l'air qui traverse la cuve; les creusets sont ainsi échauffés graduellement, ce qui est souvent une condition essentielle de succès pour les réductions à opérer.

On remet du charbon noir à la surface, puis du coke et alternativement ces deux combustibles, en ayant toujours soin de les concasser en morceaux assez petits, pour qu'ils ne risquent pas d'être arrêtés au-dessus des creusets, qui pourraient alors se refroidir.

Après une heure environ, la température des creusets est arrivée au rouge blanc, par le seul effet du tirage naturel; on donne alors le vent, soit en faisant usage de la soufflerie, si le fourneau le comporte, soit en mettant le couvercle sur la cuve et ouvrant par degrés successifs le registre de tirage de la cheminée. On ne dépasse guère trois quarts d'heure de feu ainsi activé, parce que les creusets y résisteraient fort difficilement sans se ramollir et s'affaisser sous la charge de combustible.

On laisse descendre les dernières couches de charbon en ignition et, dès que les creusets commencent à se dégager un

peu, on les saisit avec une pince courbe, on les enlève et on les dépose dans un ordre déterminé, pour éviter toute confusion, sur des briques ou dans un bain de sable, où on les laisse refroidir complètement.

Alors seulement on peut les ouvrir. Les couvercles sont ordinairement soudés aux creusets et ne s'en détachent que lorsqu'on frappe à petits coups, près du joint, avec la tranche d'un marteau. Quelquefois les creusets peuvent servir une seconde fois et sont alors consolidés par la vitrification qui s'est produite, résultant de l'action superficielle des cendres alcalines des combustibles sur le silicate alumineux de la pâte du creuset. Mais souvent on ne peut les ouvrir qu'en cassant les bords du creuset avec la tranche du marteau. On a soin alors de jeter les débris, pour qu'ils ne se mêlent pas à la matière à conserver. On incline le creuset sur un grand papier et on fait tomber la brasque du dessus du creuset avec la pointe d'un couteau; on détache le culot et on le met à part avec la brasque qui l'entourait, afin de chercher soit à la main, soit par lavage dans l'eau d'une capsule, si elle ne contient pas de grenailles.

On nettoie le culot et on le pèse avec toutes les grenailles; il comprend, d'ordinaire, un bouton métallique surmonté d'une scorie à laquelle adhèrent des grenailles plus ou moins nombreuses. Le bouton et quelques grosses grenailles se séparent aisément sous le marteau; mais, pour recueillir toutes les grenailles, il faut pulvériser la scorie et faire un triage par lévigation, à moins que les petits grains métalliques ne puissent être enlevés par un aimant, comme cela a lieu dans les essais de fer.

§ 27.

RÉACTIFS EMPLOYÉS DANS LA FUSION

Nous avons dit plus haut que la fusion des substances minérales pouvait quelquefois s'obtenir par l'action de la chaleur seule, sans intervention d'aucun réactif, et qu'elle avait alors pour but, en général, de les amener à une composition bien déterminée, par l'expulsion de l'eau et des autres substances volatiles qu'elles pouvaient contenir.

Mais, dans le plus grand nombre des cas, on se propose, par la fusion, de changer la composition de la substance primitive pour la rendre plus fusible ou plus attaquable par les acides, ou pour séparer des sels solubles et des sels insolubles, ou bien encore pour isoler certains métaux ou certaines combinaisons, sulfurées ou arséniées, du reste de la matière transformée en scorie.

Pour réaliser ces différentes transformations, on utilise souvent l'action oxydante de l'air ou l'action réductive du charbon dans les creusets brasqués; mais souvent aussi on a recours à des réactifs, qui doivent varier suivant l'effet à produire. Ce sont : tantôt des *oxydants*, tantôt des *réducteurs*, tantôt des *sulfurants*, des *concentrants* ou simplement des *fondants*, ceux-ci pouvant d'ailleurs être employés concurremment avec les précédents pour obtenir l'effet cherché.

1° RÉACTIFS OXYDANTS OU DÉSULFURANTS

En dehors de l'*oxygène de l'air*, qui intervient fréquemment non seulement dans le grillage des matières solides, mais aussi dans la fusion oxydante, on emploie comme oxydants : le *ni-*

trate et le *chlorate de potassium*, les *alcalis caustiques* et les *carbonates alcalins*, la *litharge*, la *céruse* et quelques autres sels de *plomb*. On a quelquefois recours au *fer métallique*, comme *précipitant* pour certains métaux primitivement à l'état de sulfures.

L'*oxygène de l'air* agit plus difficilement sur les matières fondues que sur les matières poreuses ou pulvérulentes ; son action n'est cependant pas négligeable et quelques opérations de la voie sèche sont précisément fondées sur l'action oxydante de l'air. A côté de l'incinération et du grillage, qui sont des calcinations oxydantes, nous avons à citer ici quelques exemples de *fusions oxydantes :*

1° La *scorification* des substances argentifères ou aurifères, dans laquelle le plomb métallique ajouté, s'oxydant partiellement au rouge vif dans le moufle, scorifie les gangues terreuses et décompose les sulfures, arséniures et antimoniures métalliques ;

2° La *coupellation*, qui se produit également au rouge vif dans le moufle et qui a pour objet l'oxydation de tous les métaux autres que les métaux précieux et leur absorption dans la coupelle ;

3° Le *raffinage du cuivre noir* sur coupelle ou sur têt, par lequel on cherche, avec ou sans addition de plomb, à purifier le cuivre en oxydant les éléments étrangers qu'il contient.

Le *nitre* ou azotate de potassium AzO^3K doit être employé pur ; il agit à chaud comme un oxydant énergique en se décomposant et cédant une partie de l'oxygène de l'acide azotique ; il se dégage de l'azote presque pur si le nitre est en proportion insuffisante, des vapeurs rutilantes s'il se trouve en excès.

Il sert pour purifier les métaux fins en oxydant les autres substances ; il est employé aussi mêlé de carbonate de potassium dans le *flux blanc* (produit de la déflagration d'une partie de

crème de tartre mélangée avec 1 ou 2 parties de nitre) pour différentes fusions oxydantes; il est particulièrement utile pour l'oxydation des sulfures, mais doit être employé avec précaution et en présence d'une forte proportion de matière inerte, pour ne pas donner lieu à une action trop vive et à une projection, quelquefois même à une explosion.

Lorsqu'il est chauffé avec les sulfures de métaux très oxydables, il agit à la fois sur eux et sur le soufre et, s'il n'est pas en quantité assez grande pour les oxyder entièrement, il laisse subsister une partie du sulfure. Dans les mêmes conditions, les sulfures de métaux peu oxydables, cuivre ou plomb par exemple, donnent une oxydation complète du soufre, et laissent le métal plus ou moins mêlé d'oxyde; en quantité strictement convenable, le nitre pourrait fournir le métal pur. Employé en excès, il transforme tout le soufre en sulfate ou acide sulfurique et il oxyde en même temps tout ou partie des métaux, à l'exception de l'argent et de l'or, qui restent à l'état métallique.

L'alcali du nitre reste libre et peut servir de fondant aux composés oxygénés de l'arsenic, de l'antimoine ou de l'étain. Il ne peut être employé qu'en assez petite quantité dans un creuset de platine, pour ne pas l'attaquer.

Le *chlorate de potassium* ClO^3K a une action comparable à celle de l'azotate, action vive, que l'on est obligé de modérer pour éviter les accidents ou les pertes de matières.

Ce sel, en se décomposant, laisse non pas de l'alcali comme l'azotate, mais du chlorure de potassium, qui n'a pas les mêmes propriétés fondantes et basiques. Aussi doit-on, suivant les cas, préférer l'un ou l'autre de ces oxydants.

Le *peroxyde de sodium* Na^2O^2 est un oxydant très énergique en même temps qu'un fondant alcalin; il peut être employé avec grand avantage pour la transformation du soufre, de l'arsenic, du manganèse, du chrome, etc. en sels alcalins solubles (page 382).

Son utilisation dans l'analyse, encore de fraîche date, rencontre quelques difficultés d'une part dans les impuretés qu'il

renferme ordinairement (oxyde de fer, alumine, silice, acide sulfurique, acide phosphorique, etc.), de l'autre dans son action trop énergique sur les vases en platine, en argent, en porcelaine.

Les *carbonates de potassium* CO^3K^2 et *de sodium* CO^3Na^2, que nous verrons être d'un très fréquent usage comme fondants dans les divers essais de voie sèche, ont des propriétés oxydantes faibles : le fer, le zinc, l'étain,... s'oxydent au détriment de l'acide carbonique, qu'ils transforment en oxyde de carbone ; mais l'antimoine, le plomb, le cuivre,... n'éprouvent aucune altération par fusion avec ces carbonates.

Les *alcalis caustiques*, KOH, NaOH, sont également des fondants et des oxydants peu énergiques ; ils agissent à haute température sur le charbon, le fer, le zinc... par suite de la décomposition que ces substances produisent sur l'eau de l'hydrate alcalin. On peut d'ailleurs remarquer que l'hydrate fondu au contact de l'air donne naissance à du carbonate et à du peroxyde alcalin, qui peuvent contribuer à l'oxydation des métaux soumis à l'action de ces réactifs.

Les sulfures métalliques sont tous partiellement décomposés par les alcalis caustiques, avec formation de sulfates, de sulfites ou d'hyposulfites ; une partie du sulfure reste en combinaison avec du sulfure alcalin ; la proportion devient moindre lorsqu'on augmente la quantité d'alcali ou si l'on ajoute du charbon, mais elle n'est jamais négligeable.

L'action des carbonates alcalins est plus faible et, par exemple, le carbonate de sodium pur ne décompose pas le sulfure de cuivre ; mais on produit la décomposition partielle, en faisant intervenir le charbon en même temps que le carbonate. La décomposition peut même être complète, suivant Berthier, lorsque le sulfure a pour radical un métal très volatil, comme dans le cas du cinabre ou de la blende.

Le *flux blanc*, la *potasse perlasse* et la *soude artificielle* sont des désulfurants plus énergiques que les carbonates alcalins purs, parce qu'ils renferment, le premier des nitrates ou ni-

trites, les autres des hydrates alcalins en proportion plus ou moins grande.

La *litharge* et la *céruse* sont quelquefois employées comme oxydants, ou plutôt comme désulfurants.

La *litharge* PbO est l'oxyde de plomb fondu, que l'on produit en grand dans les usines à plomb et argent par l'opération de la coupellation. Le commerce livre de la litharge jaune et de la litharge rouge. La litharge jaune à l'inconvénient de renfermer presque toujours différentes substances étrangères, souvent nuisibles dans les essais. La litharge rouge est beaucoup plus pure, mais elle est colorée par une petite proportion de minium, formé par absorption d'oxygène pendant le refroidissement lent de grandes masses de litharge; si les propriétés oxydantes plus énergiques de ce minium peuvent avoir quelque inconvénient, il est facile de transformer la litharge rouge en une litharge jaune et cependant aussi pure. en la fondant rapidement et la coulant dans une lingotière froide.

Il est ordinairement nécessaire de s'assurer si la litharge n'est pas argentifère ; on y arrive en réduisant par le charbon un poids d'oxyde un peu fort, soumettant le culot de plomb métallique à la coupellation et pesant l'argent.

On peut l'appauvrir beaucoup en la fondant dans un creuset de terre et saupoudrant la surface, à plusieurs reprises, avec un peu de charbon en poudre fine ; les gouttelettes de plomb réduit s'emparent de l'argent et il n'en reste qu'une proportion très faible dans la litharge refroidie et pulvérisée ; mais il est toujours bon d'en déterminer exactement la teneur, lorsqu'elle doit être employée à des essais pour argent.

La *céruse* est un hydrocarbonate de plomb, $2CO^3Pb + Pb(OH)^2$ ordinairement fabriqué par l'intermédiaire de l'acétate ou en présence de vapeurs acétiques ; elle ne renferme jamais d'oxygène en excès sur le protoxyde de plomb, mais retient au contraire presque toujours une petite quantité d'acétate, qui, dans la fusion, produit une petite proportion de plomb métalli-

que, facile à déterminer par une opération spéciale faite sur un poids connu de céruse.

Un autre inconvénient de cette matière est d'être à la fois moins dense que la litharge et moins active, à poids égal, ce qui oblige à en employer un volume beaucoup plus considérable. Il faut, en outre, se défier des falsifications de la céruse, qui pourraient introduire des composés alcalino-terreux nuisibles, carbonate de calcium, sulfate de baryum, etc...

Le *nitrate*, le *sulfate*, le *silicate* et le *borate de plomb* sont rarement utilisés ; les deux premiers sont des oxydants énergiques, qui agissent à la fois par l'oxygène de la base et par celui de l'acide ; les deux derniers sont, au contraire, des oxydants plus faibles que la litharge, n'agissant qu'à une température élevée.

Le plus usité de ces divers réactifs est la litharge. Elle peut déterminer, par fusion, l'oxydation totale de certains métaux, tels que le fer, le zinc, l'étain, et seulement l'oxydation partielle du cuivre ; mais elle est surtout employée pour l'essai des sulfures métalliques renfermant de l'or ou de l'argent, parce qu'elle permet de dégager tout le soufre et de concentrer ces métaux dans un culot plombeux, d'où on les retire ensuite par la coupellation.

L'oxyde de plomb décompose, en effet, tous les sulfures ; ceux des métaux alcalins ou alcalino-terreux sont transformés en sulfates ; ceux des métaux proprement dits dégagent de l'anhydride sulfureux et donnent naissance à du métal, qui peut s'unir au plomb réduit. S'il y a excès de litharge, le soufre est entièrement expulsé et la scorie contient à la fois les oxydes des deux métaux, mais il faut quelquefois jusqu'à 30 parties de litharge, pour une seule partie de sulfure métallique.

S'il y a moins d'oxyde qu'il n'en faut pour décomposer tout le sulfure, il tend à se faire une combinaison oxysulfurée, — entre le sulfure restant, l'oxyde formé et la litharge, — combinaison très fusible et stable, qui n'est pas décomposée par fusion avec de la galène, mais seulement par fusion avec une quantité convenable de litharge.

Berthier, qui a fait un grand nombre d'expériences sur ce sujet, est arrivé aux résultats suivants :

Le *sulfure de manganèse* est entièrement transformé par 30 fois son poids de litharge.

Le *protosulfure de fer* en exige 25 parties et le bisulfure ou *pyrite* naturelle 50 ; le fer est toujours à l'état de protoxyde dans la scorie.

Le *sulfure de zinc* ou *blende* exige 25 parties de litharge ; la scorie est alors très fluide et vitreuse.

Le *bisulfure d'étain* en demande 30 parties, la scorie renfermant d'ailleurs tout l'étain à l'état de protoxyde.

Le *sulfure d'antimoine* a grande tendance à former un oxysulfure avec la litharge, dont il faut 25 parties pour une désulfuration complète. Fournet a remarqué que la combinaison oxysulfurée a la propriété de retenir le sulfure de cuivre et même le sulfure d'argent.

Les *sulfures d'arsenic* forment avec l'oxyde de plomb des combinaisons très fusibles, mais qui ne peuvent être désulfurées que par un très grand excès de litharge, 50 ou 60 fois le poids du sulfure d'arsenic.

Le *sulfure de cuivre* est décomposé par la litharge sans former de combinaison avec elle, ce qui est une exception à la règle générale ; sa transformation complète en anhydride sulfureux et protoxyde de cuivre exige environ 25 fois son poids d'oxyde de plomb ; avec la pyrite de cuivre, il en faut 30 parties.

Il est à remarquer que la litharge, lorsqu'elle est combinée avec une certaine proportion de protoxyde de cuivre, n'exerce plus aucune action sur le sulfure, tandis que celui-ci serait décomposé soit par l'oxyde de cuivre, soit par l'oxyde de plomb agissant isolément.

Le *sulfure de bismuth* se combine avec la litharge ; mais si la proportion de celle-ci atteint 20 ou 25 fois le poids du sulfure, tout le métal est précipité, formant avec le plomb une combinaison qui résiste à l'action de l'oxyde, même en grand excès, tandis que le bismuth seul serait facilement attaqué.

Le *sulfure de plomb* forme aussi avec son oxyde une com-

binaison oxysulfurée à une température juste suffisante pour la fusion ; mais en chauffant plus fortement, cette combinaison se détruit avec dégagement d'anhydride sulfureux, et, suivant qu'il y a excès de galène ou de litharge, il reste une matte de sous-sulfure de plomb ou une couche de litharge au-dessus du plomb réduit. On n'obtient que du plomb pur en employant exactement 239 de galène et 446 de litharge, c'est-à-dire 1 molécule de la première pour 2 molécules de la seconde :

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2.$$

Le *fer métallique* sert fréquemment dans les essais de voie sèche pour la désulfuration et, par suite, la précipitation de certains métaux : l'argent, le mercure, le plomb, le bismuth, l'antimoine, l'étain ; il enlève aussi le soufre au zinc et partiellement au cuivre.

On l'emploie sous la forme de limaille, de clous (pointes de Paris) ou de lames, dont on fait plonger les extrémités dans le bain de matières fondues au creuset. Rarement on se sert de grenailles de fonte, qui ont une action beaucoup plus lente.

2° RÉDUCTEURS

Les effets de réduction sont obtenus par l'*hydrogène* gazeux et parfois par le *gaz d'éclairage*, le *graphite*, le *charbon* ou le *coke* et par différents composés organiques plus ou moins riches en carbone : *huiles*, *résines*, *sucre*, *amidon*, *tartrates* et *oxalates* alcalins ; on emploie dans certains cas le *cyanure de potassium*.

Nous avons déjà vu de quelle manière on emploie le courant d'*hydrogène*, dans un tube ou dans un creuset fermé, à température plus ou moins élevée. Il convient d'ailleurs d'ajouter que l'opération est plus difficile, lorsqu'il y a fusion, que dans le cas où les matières calcinées restent pulvérulentes. Il importe de pousser la température assez lentement pour que la réduction soit achevée avant que les matières commencent à fondre.

Le *gaz d'éclairage* peut être quelquefois substitué à l'hydrogène et agir à la fois par ses deux éléments, hydrogène et carbone ; l'opération devient souvent plus simple, lorsqu'on a le gaz à sa disposition ; mais on risque de perdre l'un des principaux avantages de l'hydrogène, qui est de fournir le métal dans un état de pureté à peu près parfaite. Le gaz peut en effet donner lieu à des effets de carburation et de sulfuration qui sont souvent contraires au but que l'on se propose.

Le *graphite*, lorsqu'il est pur, est assez recherché pour les essais de voie sèche, parce qu'il reste mieux mêlé aux matières fondues et agit sur elles plus longtemps et plus complètement que le charbon de bois. Il est souvent impur et doit être lévigé avec grand soin pour les laboratoires. On emploie quelquefois la méthode donnée par Bessel, consistant à mêler le graphite en poudre avec quelques centièmes d'huile, graisse, résine, paraffine, su stances qui ne se dissolvent pas dans l'eau et qui, chauffées rapidement avec elle, retiennent, les lamelles de graphite à la surface, tandis que les matières terreuses tombent au fond ; le graphite surnageant est recueilli et séché.

Le *charbon* employé est presque toujours le charbon de bois ; il faut le choisir avec soin, le pulvériser et le passer au tamis de soie. Il renferme toujours 1 p. 100 de son poids environ de matières fixes (alcalis, chaux, acide phosphorique...), dont il faut parfois tenir compte ; environ 1 p. 100 de gaz carbonique, de l'hydrogène en quantité sensible et une proportion assez importante de (10 à 15 p. 100) d'eau hygrométrique, éléments qui disparaissent dans la fusion.

On peut avoir un charbon plus pur, par la calcination du *sucre* en creuset couvert ; le charbon fourni par les *lignites* est au contraire moins bon, en général ; le *coke* produit par la carbonisation de la houille est ordinairement beaucoup plus impur (silice, alumine, fer, soufre, phosphore...), en même temps que moins actif comme réducteur.

Sous ces différentes formes, le charbon à l'inconvénient de rester disséminé dans le métal et dans la scorie et de s'opposer

à la réunion des grenailles et à la formation d'un culot fondu ; en outre, il se combine souvent avec le métal, qui, dès lors, ne s'obtient pas pur, mais à l'état de carbure, jouissant souvent de propriétés assez différentes de celles du métal. L'emploi des *creusets brasqués* remédie au premier de ces inconvénients, mais non au second ; il permet d'obtenir un métal pur ou carburé, suivant sa nature, et une scorie bien fondue, si les matières forment un mélange fusible.

On emploie encore, au lieu ou en surplus du charbon en poudre, des matières organiques, qui, sous l'action de la chaleur, dégagent de l'eau et des gaz carburés inflammables et laissent un résidu de charbon, par exemple les résines, les huiles fixes et même les graisses. Mais elles servent plutôt à agglomérer la poudre minérale que comme réducteurs proprement dits, à raison de la faible quantité du résidu charbonneux qu'elles laissent à haute température.

Le *sucre* $C^{12}H^{22}O^{11}$ laisse une proportion bien plus grande de charbon ; mais il se boursouffle beaucoup pendant la calcination, ce qui rend son emploi assez difficile.

L'*amidon* $C^{18}H^{30}O^{15}$ n'a pas le même inconvénient, car il ne change pas de volume en se décomposant ; par torréfaction, il se transforme en une poudre extrêmement fine, qui peut former un mélange intime avec la poudre minérale et produire une bonne réduction. Cette poudre est, d'ailleurs, comme le charbon de sucre, presque absolument exempte de tout élément fixe autre que le carbone, ce qui est très favorable à la pureté des produits.

La *crème de tartre* $C^4H^4O^6KH$ est un bitartrate de potassium, qui agit comme réducteur en donnant, par la calcination, du carbonate de potassium et du charbon ; elle a le défaut de renfermer souvent de la chaux, qui rend les scories peu fusibles.

Les *oxalates* $C^2O^4M^2$ se transforment, dans les mêmes conditions, en carbonates et oxyde de carbone ; ils ont un pouvoir réducteur très faible, mais présentent l'avantage de ne pas laisser de résidu charbonneux, ce qui peut être fort avantageux pour la réduction de divers oxydes métalliques.



L'acide oxalique seul se décompose à trop basse température et agit très peu sur les oxydes; l'oxalate d'ammonium a un pouvoir réducteur presque double et ne laisse non plus aucun résidu.

Berthier a déterminé, par des expériences directes sur un excès de litharge, la quantité de plomb produite par un même poids de ces différents réducteurs et il a trouvé les nombres suivants, qui sont proportionnels aux quantités d'oxygène absorbées à la température de réduction de la litharge :

1 gramme	de charbon de bois calciné donne	31gr,80	de plomb.
—	de charbon de bois ordinaire. . .	28 ,00	—
—	d'huile animale.	17 ,40	—
—	de suif.	15 ,20	—
—	de résine.	14 ,50	—
—	de sucre.	14 ,59	—
—	d'amidon torréfié.	13 ,00	—
—	d'amidon ordinaire.	11 ,50	—
—	d'acide tartrique.	6 ,00	—
—	d'oxalate d'ammonium.	1 ,70	—
—	d'acide oxalique.	0 ,90	—

Il est à remarquer que ces réactifs sont rarement employés seuls, mais presque toujours en même temps que des matières minérales destinées à faire fondre les matières de l'essai; l'opération de la *fusion réductive*, sur laquelle nous reviendrons plus loin, se produit sous la double influence des réducteurs et des fondants.

3° SULFURANTS

On peut obtenir la sulfuration des métaux ou des oxydes métalliques par le *soufre* ou l'*hydrogène sulfuré*, par les *persulfures alcalins* ou l'*hyposulfite de sodium*, par le *sulfure de mercure*, la *galène*, la *pyrite de fer*.

Nous avons déjà vu comment se faisait la sulfuration par le soufre, l'hydrogène sulfuré ou le sulfure de mercure (p. 583); il nous reste à parler des réactifs fixes, qui sont spécialement employés pour de véritables fusions.

Les *persulfures alcalins* se préparent en chauffant du soufre avec des carbonates alcalins, préalablement desséchés ou même fondus et pulvérisés, afin d'expulser toute l'eau contenue. Il faut au moins 10 parties de soufre pour 10 parties de carbonate de potassium ou 8 parties de carbonate de sodium anhydre :

$$4CO^3Na^2 + 16S = SO^4Na^2 + 3Na^2S^5 + 4CO^2.$$

Lorsque cette préparation se fait dans un creuset de terre, le sulfure est toujours mélangé de sulfate de sodium dans la proportion de 3 parties de métal dans le sulfure et 1 partie dans le sulfate.

On peut obtenir le sulfure exempt de sulfate en opérant dans un creuset brasqué, afin de réduire le sulfate par le charbon, et fondant une seconde fois avec du soufre en quantité suffisante pour produire la sulfuration nécessaire.

Très souvent on se dispense de préparer le réactif à l'avance et on mêle simplement la matière avec parties égales de soufre et de carbonate de sodium.

L'emploi de ces réactifs présente quelque difficulté à cause de leur action sur les vases : il est naturellement impossible de se servir de creusets de platine, d'argent ou de fer; les creusets de terre et de porcelaine sont attaqués et même assez rapidement percés, ce qui oblige à n'y faire que des fusions de peu de durée; le mieux est de se servir de creusets brasqués, surtout si la fusion doit être prolongée et se faire à une température élevée.

Les persulfures alcalins ne cèdent que peu à peu le soufre qu'ils contiennent, et peuvent être chauffés jusqu'au rouge blanc, en se rapprochant de la composition limite des monosulfures; aussi sont-ils des agents de transformation extrêmement puissants; ils permettent de sulfurer tous les métaux, ceux même des oxydes les plus difficiles à réduire.

On peut aussi, en opérant à une température modérée, sulfurer certains métaux à l'exclusion de certains autres, pour les séparer à l'état de mattes et de scories ou par quelque autre moyen.

L'arsenic, l'antimoine, l'étain, le tungstène, le molybdène, l'or, forment avec les sulfures alcalins des combinaisons stables et solubles dans l'eau.

Beaucoup d'autres forment des sulfures qui ne se combinent pas avec les sulfures alcalins ou dont la combinaison est détruite par l'eau, en sorte qu'ils sont aisément séparés par l'eau de ces sulfures et des sulfosels solubles. Aussi a-t-on assez souvent recours à ce procédé de sulfuration. Le sulfure de nickel présente des propriétés intermédiaires et ne devient insoluble qu'après avoir été chauffé à haute température.

L'*hyposulfite de sodium* $S^2O^3Na^2$ est parfois employé de la même manière que les persulfures, et se transforme d'ailleurs en persulfure et sulfate sous l'action de la chaleur :

$$4S^2O^3Na^2 = 3SO^4Na^2 + Na^2S^5.$$

Comme les cristaux d'hyposulfite renferment une grande quantité d'eau, il faut commencer par les dessécher au moyen d'une calcination très modérée; alors seulement on mélange avec la matière, on introduit dans le creuset et l'on chauffe pour produire la sulfuration.

La *galène* PbS sert pour des essais de métaux précieux; elle cède du soufre à divers métaux, notamment au fer et au cuivre, qui forment une matte, tandis que le plomb réduit s'empare de l'argent et de l'or d'une façon assez complète; cependant il arrive souvent que les sulfures retiennent un peu de métaux précieux. Lorsqu'on veut faire une semblable opération sur des alliages, il convient de choisir une galène bien pure et dont on a soigneusement enlevé toute trace de gangue.

La *pyrite de fer* FeS^2, quoique très sulfurante au rouge vif et jusqu'au rouge blanc, sert peu dans les essais, à cause des difficultés que crée l'introduction du fer, qui reste souvent mêlé ou combiné à l'état de sulfure avec les autres métaux. Cependant on l'emploie dans les essais de cuivre, pour sulfurer ce métal et scorifier les gangues, qui tendent à former des silicates avec l'oxyde ferreux.

4° CONCENTRANTS

On introduit quelquefois, dans les essais, des métaux étrangers, en vue de s'emparer d'autres métaux, avec lesquels ils forment des alliages, et de les concentrer ainsi dans un bouton métallique, d'où on pourra les extraire ultérieurement.

On emploie, dans ce but, le plomb, l'argent, l'or, l'antimoine et l'arsenic.

On se sert du *plomb* en petits grains ou en lames, qu'on découpe à la main, ou bien on produit le métal en gouttelettes dans l'opération même en chauffant de la litharge avec la quantité correspondante de charbon en poudre; le but est de réunir les métaux précieux, or et argent, dans le culot de plomb, qui sera ensuite coupellé. Il faut savoir la quantité de plomb ajouté et sa teneur exacte en métaux précieux pour en tenir compte. Il doit être disséminé en particules nombreuses et traverser lentement le bain de scories fondues pour produire un effet de concentration aussi parfait que possible. Dans ce but, on a soin de laisser refroidir légèrement le creuset et d'attendre que la scorie soit devenue moins fluide, pour faire à la surface l'addition de plomb ou de litharge avec charbon, comme l'a enseigné Rivot, notamment pour les minerais aurifères.

L'*argent* n'est guère ajouté que dans les essais d'or, dans le but d'obtenir un alliage contenant les deux métaux en proportion convenable pour l'attaque par les acides. Telle est l'opération de l'*inquartation*, faite en vue de la séparation de l'or. L'alliage des deux métaux se fait à l'aide du plomb, que l'on fait ensuite disparaître par la coupellation.

L'*or* sert rarement, soit pour l'essai des minerais de cuivre très pauvres, soit pour la concentration de très petites quantités de nickel, qui se réunissent dans le petit grain d'or fondu, à mesure que le métal est réduit au milieu de la scorie oxydée.

L'*antimoine* et l'*arsenic* sont parfois ajoutés en poudre dans les essais de cuivre pour empêcher sa scorification, soit dans la fonte pour cuivre noir, soit dans le raffinage du métal.

L'arsenic sert aussi à la concentration du nickel dans un speiss, tandis qu'on cherche à oxyder et scorifier le fer et le cobalt.

L'antimoine peut être utilisé de même à la formation d'un speiss, où se concentre l'or, pour le soumettre ensuite à l'action des acides (*Essai des minerais aurifères par la voie mixle*, Cumenge et Ed. Fuchs).

5° FONDANTS

Les réactifs fondants, que l'on désigne aussi sous le nom de *flux*, sont destinés à produire la fusion des matières auxquelles on les ajoute en en modifiant la composition.

Tantôt on se propose simplement de fondre les parties pierreuses, afin d'en séparer un métal;

Tantôt de modifier l'état de combinaisons des acides et des bases, de manière à obtenir de nouveaux composés, les uns solubles, les autres insolubles dans l'eau;

Tantôt de rendre l'ensemble de la matière attaquable par les acides;

Tantôt d'isoler certains éléments, pour qu'ils deviennent réductibles ou sulfurables par d'autres substances;

Tantôt enfin de produire, en même temps que la fusion, une oxydation, une réduction ou une sulfuration, due soit à l'addition d'autres réactifs, soit aux fondants eux-mêmes.

Les fondants proprement dits peuvent être répartis en deux groupes: les fondants acides, les fondants basiques.

Les *fondants acides* ordinairement employés sont : la silice ou le quartz, les verres ou silicates artificiels, l'argile pure ou le kaolin, l'acide borique et le borax, les bisulfates alcalins.

Les *fondants basiques* sont les alcalis caustiques ou les carbonates alcalins, le carbonate de baryum, la chaux ou le carbonate de calcium, le sulfate de calcium, le spath-fluor, l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, la litharge, etc.

Les *fondants neutres* ne sont pas destinés à modifier la composition des matières fondues, mais seulement à les pro-

téger contre l'action de l'air ou à diminuer les pertes par volatilisation; on les appelle souvent des *couvertures*. Tel est le sel marin que l'on emploie assez fréquemment; on se sert aussi de verres fusibles.

Certains fondants peuvent être, en même temps, des oxydants, ou des réducteurs, ou des sulfurants; sinon, il faudra ajouter des réactifs de ces divers genres pour obtenir les effets voulus.

Nous allons examiner le mode d'emploi de ces divers fondants.

I. — Fondants acides.

SILICE

La silice est employée comme fondant pour les terres alcalines, les terres et les oxydes métalliques; on l'emploie seule ou quelquefois avec des bases choisies d'après la nature des matières à fondre.

On se sert rarement de la silice pure, préparée artificiellement par l'action des acides sur les silicates attaquables; mais ordinairement on emploie le quartz en morceaux ou en sable. Il faut le choisir aussi pur que possible, comme dans les verreries; il faut ensuite le réduire en poudre très fine et, pour cela, le chauffer vivement et le projeter tout rouge dans l'eau froide, pour l'*étonner* et le rendre friable. On peut alors le réduire en poudre fine sous le pilon et le faire passer sur un tamis fin. Il est bon de le chauffer avec de l'acide chlorhydrique pour dissoudre le fer, notamment les parcelles qui ont été arrachées au mortier; on lave et on calcine.

Lorsqu'on veut employer le sable, il convient aussi de l'étonner et de le réduire en poudre fine, à moins qu'il ne doive entrer dans une combinaison très fusible. Dans tous les cas, il faut auparavant le débarrasser des matières étrangères qu'il renferme presque toujours : argile, oxyde de fer, carbonate de calcium; on le lave avec beaucoup d'eau et à plusieurs reprises, en décantant l'eau troublée par l'argile, jusqu'à ce que la

dernière eau de lavage reste limpide; puis on chauffe avec de l'acide chlorhydrique, pour dissoudre le fer et la chaux; on termine en lavant, calcinant et, au besoin, étonnant et pulvérisant le sable purifié.

Sous l'action de la chaleur, la silice se combine avec toutes les bases, en formant des silicates plus ou moins fusibles suivant la nature et la proportion des oxydes, quelquefois même infusibles dans les foyers de laboratoire.

Il y a grand intérêt, pour les essais de voie sèche et pour les opérations métallurgiques, à connaître le degré de fusibilité des silicates simples ou multiples, surtout de ceux où entrent les bases communes ou les oxydes métalliques usuels. Aussi croyons-nous devoir résumer ici les résultats des nombreux essais faits sur la fusibilité des silicates par Achard, Lampadius, Collet-Descotils et surtout par Berthier, dont on trouvera la relation des différentes expériences dans le *Traité des essais par la voie sèche* (t. I, p. 385 à 423). Berthier s'est servi. pour les hautes températures, d'un four de la manufacture de porcelaine de Sèvres et d'un fourneau à vent donnant une chaleur un peu plus forte, — pour les températures moyennes, d'un fourneau de calcination surmonté d'un tuyau de tôle de 1 mètre de hauteur.

Il y a lieu de distinguer les silicates à une seule base, ou *silicates simples*, et les *silicates multiples*, qui contiennent à la fois plusieurs bases.

On a coutume de considérer comme *silicates neutres*, ceux où les proportions relatives de la silice et des bases sont telles qu'il y ait autant d'oxygène de part et d'autre. En désignant par RO la base unique ou la somme des bases, qui contiennent la quantité O d'oxygène, soit 1 atome d'oxygène par exemple, on regarde comme *neutres* ou *monosilicates* ceux qui répondent à la formule $SiO^2,2RO$; on appelle *bisilicates*, ceux où la quantité d'oxygène de la silice est double de celle des bases SiO^2,RO; *trisilicates*, ceux où les proportions d'oxygène des deux parties sont entre elles comme 3 et 1, soit : $3SiO^2, 2RO$. Ces dénominations sont acceptées par les métallurgistes.

Pour simplifier l'écriture, nous les représenterons ici, à l'exemple de Berthier, Dufrénoy et plusieurs autres minéralogistes, au moyen des signes abrégés : *RSi*, RSi^2, RSi^3, en désignant par les indices des lettres les quantités relatives d'oxygène contenues dans les oxydes et dans la silice.

SILICATES SIMPLES

La fusibilité des silicates simples paraît dépendre de trois causes : 1° la fusibilité propre de la base; 2° son énergie chimique; 3° la proportion dans laquelle elle entre dans le composé.

On peut citer comme très fusibles les silicates de sodium, de potassium, de lithium, de plomb et de bismuth, dont la base est forte et fusible par elle-même.

Quant à ceux qui sont peu fusibles, on peut remarquer d'une façon générale que leur maximum de fusibilité correspond à peu près aux proportions qui forment le bisilicate Si^2R (SiO^2, RO) ou le trisilicate Si^3R ($3SiO^2, 2RO$).

Silicates alcalins et terreux.

Les silicates de *sodium* fondent en verres transparents, compacts d'abord, puis de plus en plus bulleux, à mesure que la proportion de silice augmente, tant qu'il y a plus de 8 p. 100 de soude; au delà, ils se ramollissent seulement au grand feu (four à vent ou four à porcelaine). Ils forment un émail blanc, scoriforme, avec 6 p. 100 de soude.

Les silicates de *potassium* sont de même fusibles, tant qu'il y a plus de 14 p. 100 de potasse, et se ramollissent encore avec 9 p. 100.

La *lithine* paraît donner des silicates plus fusibles encore que les précédents, à égalité de composition centésimale.

Les silicates de *baryum*, préparés en mêlant ensemble la poudre de quartz et celle de carbonate de baryum naturel, ne sont fusibles au grand feu que s'ils contiennent plus de 17 p. 100 et moins de 71 p. 100 de silice (*Ba Si* et $Ba\,Si^2$) ; à ces limites, ils se ramollissent seulement en un émail poreux

ou en petits grains arrondis et agglomérés. La fusion complète a été obtenue avec 38 p. 100 de silice, correspondant au trisilicate $BaSi^3$.

La *strontiane* forme des silicates plus difficiles à fondre que ceux de baryte.

Les silicates de *calcium* obtenus en chauffant des mélanges de silice et de marbre ne se ramollissent que s'ils renferment plus de 35 et moins de 73 centièmes de silice ($CaSi$ et $CaSi^3$).

Dans le fourneau à grand tirage, en donnant le vent pendant 1 heure, comme pour les essais de fer, le bisilicate $CaSi^2$ et le trisilicate $CaSi^3$, contenant respectivement 52 et 61 centièmes de silice, ne donnent qu'une masse scoriforme, demi-vitreuse et translucide. Il ne se forme un culot compact que si l'on prolonge le chauffage pendant 1 heure de plus.

Mais il y a combinaison entre la chaux et la silice, quelles que soient les proportions, même si la chaux domine, à condition que la silice soit en poudre très fine et mélangée intimement; le silicate formé se dissoudra dans les acides en donnant de la silice en gelée (Rivot.

Avec la *magnésie*, il y a également combinaison, mais la fusion est encore plus difficile à obtenir. Il ne se produit qu'un commencement de fusion avec le trisilicate $MgSi^3$ (69 centièmes de silice); le culot est solide, tenace, assez dur pour rayer le verre, à cassure pierreuse et finement bulleuse.

L'*alumine* calcinée et la silice, quelle que soit la perfection du mélange, se combinent difficilement entre elles, même à une température très élevée. Ces produits, de même que les argiles pures de composition analogue, s'agglomèrent au grand feu, mais peuvent à peine se ramollir.

Les seuls silicates d'aluminium qui donnent un culot compact, à cassure pierreuse, sont le bisilicate $AlSi^2$ et le trisilicate $AlSi^3$ renfermant respectivement 64 et 73 p. 100 de silice. C'est à peu près entre ces limites que se trouve ordinairement comprise la composition des argiles pures, qui servent à la fabrication des briques réfractaires, des creusets à essais, des pots de verrerie, etc. On sait qu'en effet ces ma-

tières éprouvent au feu un ramollissement, qui leur permet de se plier sous l'action des pinces, de se déformer et de s'affaisser et que, refroidies, elles offrent une excessive dureté et une cassure unie et un peu luisante, qui indique un commencement de vitrification.

On cherche souvent à rendre les argiles plus réfractaires par des additions de silice; mais elles deviennent alors moins malléables et ont besoin d'être soumises à une pression énergique pour prendre par la cuisson une compacité et une ténacité suffisantes.

La *glucine* et la *zircone* ont été peu étudiées au point de vue qui nous occupe; mais on sait que leurs silicates simples sont infusibles.

Silicates métalliques.

Les silicates simples de PROTOXYDES MÉTALLIQUES sont, en général, fusibles à des températures modérées, par exemple dans les simples fourneaux de calcination, lorsque les proportions de silice et d'oxyde sont convenables; cependant l'oxyde de zinc fait exception.

Les silicates de *protoxyde de manganèse* ont été fondus au grand feu depuis Mn^2Si jusqu'à $MnSi^3$ et se sont montrés très fluides avec une composition voisine du bisilicate $MnSi^2$ (46 p. 100 de silice).

Les silicates de *protoxyde de fer* ont été de même fondus depuis Fe^2Si jusqu'à $FeSi^3$; le maximum de fluidité paraît correspondre au protosilicate $FeSi$ (31 p. 100 de silice), mais elle est encore grande pour le bisilicate $FeSi^2$ (45 p. 100 de silice). Les silicates les plus basiques traversent très aisément les creusets de terre.

Les silicates de *peroxyde de fer*, au contraire, sont infusibles; les mélanges de silice et de peroxyde de fer s'agglomèrent à peine au grand feu, sans diminuer de volume et continuent à donner une poussière rouge, indiquant qu'il n'y a pas eu combinaison.

Pour de semblables expériences, il importe de veiller avec

soin à ce que l'état d'oxydation du fer ne soit pas modifié par les gaz qui pénètrent dans le creuset. Les gaz des fourneaux oxydent ou réduisent, en partie du moins, les oxydes de fer libres ou engagés dans des silicates, soit pulvérulents, soit fondus, avec une facilité comparable à celle avec laquelle les réactifs de la voie humide, oxydants ou réducteurs, agissent sur les dissolutions des sels ferreux ou ferriques.

Les silicates de *protoxyde de cobalt* et de *protoxyde de nickel* jouissent de propriétés comparables à celles des silicates ferreux.

Celui de *protoxyde de cuivre* est bien fusible avec une proportion de silice variant de 17 à 30 p. 100 (de $CuSi$ à $CuSi^2$) et se ramollit seulement avec 39 p. 100 de silice ($CuSi^3$). Le mélange de silice et de *bioxyde de cuivre* se décompose en donnant un silicate de protoxyde de couleur rouge de sang, dont la fusibilité est par conséquent la même.

Tous les silicates simples d'*oxyde de zinc* sont infusibles; on ne parvient à les fondre qu'en les associant à d'autres silicates.

Les silicates de *protoxyde d'étain* paraissent être fusibles et ceux de *bioxyde d'étain* infusibles ou peu fusibles; sans avoir été constatées par des expériences spéciales, ces propriétés semblent établies par les observations faites sur les scories d'étain et sur les émaux.

L'*oxyde d'antimoine* forme des silicates fusibles; le protosilicate ($SbSi$), à 23 p. 100 de silice, donne au four de calcination un verre transparent d'un jaune de topaze.

L'*oxyde de bismuth* et l'*oxyde de plomb*, qui sont très fusibles par eux-mêmes, sans addition de silice, forment des silicates également très fusibles, si la proportion de silice n'est pas excessive. Le silicate $PbSi^{12}$ renfermant 63 p. 100 de silice, se ramollit au grand feu en formant un émail spongieux, d'un beau blanc, où il y a eu combinaison sans fusion. Les silicates contenant jusqu'à 44 p. 100 de silice ($PbSi^6$) fondent au fourneau de calcination ordinaire, en donnant un verre compact, transparent, éclatant et coloré en jaune. La fusibilité augmente avec la proportion d'oxyde.

L'oxyde de plomb et celui de bismuth peuvent faire fondre tous les silicates, s'ils sont employés en quantité suffisante ; on arrive aisément, par une addition de litharge, à vitrifier des mélanges complètement infusibles par eux-mêmes.

SILICATES MULTIPLES

Les silicates qui renferment deux ou plusieurs bases sont plus fusibles que les silicates simples, à égale proportion de silice; on sait d'ailleurs que pareille observation a été faite sur les alliages de métaux, qui, presque toujours, fondent à une température inférieure à la moyenne des points de fusion des métaux constituants et, souvent même, à une température plus basse que le plus fusible d'entre eux.

Les bases les plus fondantes sont encore celles qui sont fusibles par elles-mêmes, c'est-à-dire les alcalis et les oxydes de plomb et de bismuth.

Les feldspaths orthose et albite et le triphane, qui contiennent, avec de la silice et de l'alumine, respectivement 16/100 de potasse, 11/100 de soude et 9/100 de lithine, fondent au grand feu en un verre compact et transparent; un silicate de calcium et d'aluminium, fusible seulement au grand feu, devient facilement fusible au four de calcination ordinaire, quand on y ajoute les 3/4 de son poids de litharge.

Les silicates simples alcalino-terreux, à peine fusibles, peuvent se combiner entre eux ou avec le silicate d'aluminium pour former des silicates doubles bien fusibles.

Ainsi le bisilicate et le tétrasilicate de baryum et de calcium répondant aux formules $BaCa^{11}Si^{24}$ et $BaCa^{5}Si^{24}$ forment des culots compacts, sans bulles.

On obtient de même des produits très bien fondus au four à vent ou au four à porcelaine avec les mono- et les bisilicates de calcium et de magnésium, dont quelques-uns correspondent par leur composition à des minéraux silicatés naturels : $CaMgSi^{2}$ (péridot), $CaMgSi^{4}$, $CaMg^{2}Si^{6}$, $Ca^{2}MgSi^{6}$ (pyroxènes), $CaMg^{3}Si^{8}$ (amphibole); les bisilicates ont été sou-

vent préparés à cause de la beauté des cristaux de pyroxène, qu'ils fournissent lorsqu'ils sont refroidis lentement (au four à porcelaine) et qui sont identiques, d'aspect et de forme cristalline, à ceux que l'on trouve dans la nature; refroidis rapidement, comme dans le four à vent, les culots sont en masse compacte et vitreuse. Le trisilicate $CaMgSi^6$ et les tétrasilicates Ca^2MgSi^{12} et $CaMg^2Si^{12}$ donnent des culots pierreux ou bulleux où il est facile de reconnaître que la matière a été moins fluide.

L'alumine forme avec la baryte des silicates fusibles ($BaAl^6Si^{14}$ et $BaAl^4Si^{12}$); avec la chaux, des monosilicates et des bisilicates très bien fondus et vitreux Ca^2AlSi^3, $CaAlSi^2$, $CaAlSi^4$, qui correspondent, les deux premiers à la composition de beaucoup de laitiers de hauts fourneaux au coke, le troisième à beaucoup de laitiers de hauts fourneaux au charbon de bois; le trisilicate $CaAlSi^6$ et les silicates à forte proportion d'alumine $CaAl^2Si^3$, $CaAl^2Si^4$, $CaAl^2Si^{12}$, forment des culots compacts, mais à cassure pierreuse, inégale ou grenue, qui indique une fluidité beaucoup moindre; le silicate basique $CaAlSi$ n'est pas amené à une fusion complète.

Les mono- et bisilicates d'aluminium et de magnésium $MgAlSi^2$, $MgAlSi^4$, sont également fusibles, mais plus difficilement que ceux d'aluminium et de calcium; ils conservent une cassure pierreuse.

Le bisilicate de glucinium et de calcium $CaGlSi^4$ forme un culot vitreux et transparent.

Le trisilicate de glucinium et d'aluminium $GlAl^2Si^9$, qui constitue l'émeraude de Limoges, fond en un culot blanc, un peu bulleux, à grains fins, comparable à une belle porcelaine.

En résumé, les silicates doubles d'aluminium et de terres alcalines, et particulièrement les silicates d'aluminium et de calcium, qui ont le plus d'importance pour les essais de voie sèche, comme pour la métallurgie, sont bien fusibles quand leur composition est comprise entre les protosilicates et les bisilicates, surtout s'ils renferment l'alumine et la chaux dans les proportions exprimées par Ca^2Al ($6CaO.\ Al^2O^3$); ils

fondent bien aussi avec les proportions *CaAl* ($3CaO.\ Al^2O^3$); mais ils deviennent beaucoup moins fusibles pour *CaAl*^{2} ($3\ CaO.\ 2\ Al^2O^3$).

La composition des argiles est ordinairement comprise entre les formules $AlSi^2$ et $AlSi^3$; la proportion de silice y est souvent plus grande, par suite de mélange avec du sable quartzeux. Il en résulte qu'il suffit presque toujours d'y ajouter de la chaux ou du carbonate de calcium pour que le mélange soit complètement fusible. Il suffit, dans la plupart des cas, de 1/2 à 3/4 de marbre pour 1 d'argile; pour les bonnes argiles plastiques ou pour les mélanges à parties égales d'argile et de sable quartzeux, on emploie jusqu'à 2 1/2 de marbre; on préfère un mélange de marbre et de quartz lorsque les argiles sont exceptionnellement riches en alumine.

Les protoxydes de manganèse, de fer, de cobalt, de cuivre, facilitent beaucoup la fusion des silicates alcalino-terreux ou terreux.

On obtient des culots très bien fondus avec les bisilicates et les trisilicates de *manganèse* et de calcium $MnCaSi^4$, $MnCa^2Si^6$, Mn^2CaSi^9, $MnCa^2Si^9$; avec les mono- et les bisilicates de manganèse et de magnésium $MnMgSi^2$, $MnMgSi^4$, Mn^2MgSi^6; et des culots encore compacts et vitreux avec les bi- et sesquisilicates de manganèse et d'aluminium ($MnAl^2Si^8$, $Mn^2Al^6Si^{12}$).

La silice peut être combinée avec l'*oxyde ferreux* et la chaux, de manière à former des mono- et des bisilicates $FeCaSi^2$ et Fe^2CaSi^3 (péridot), $FeCaSi^4$ (pyroxène), avec la magnésie un monosilicate $FeMg^4Si^5$ (péridot), avec l'alumine un monosilicate $FeAlSi^2$; tous ces silicates doubles sont parfaitement fondus.

Avec le *peroxyde de fer* et la chaux ou l'alumine, Berthier a obtenu des mono- et des bisilicates fondus; mais lui-même a fait observer qu'une partie de l'oxyde de fer avait été réduite dans le creuset par les gaz du foyer et que la fusion des silicates pouvait être attribuée à l'oxyde ferreux ainsi produit.

Le *protoxyde de cuivre* forme avec l'alumine un monosilicate

$CuAlSi^2$ fondu en masse compacte et opaque d'un beau rouge tirant sur l'orangé.

L'*oxyde de zinc* donne : avec la chaux des mono-, des bi- et des trisilicates ($ZnCaSi^2$, $ZnCaSi^4$, $ZnCaSi^6$) fondus en verre compact et transparent; avec l'oxyde terreux des bisilicates ($ZnFeSi^4$ et Zn^2FeSi^6) fondus en masse compacte, çà et là bulleuse, et même avec l'alumine un bisilicate ($ZnAlSi^4$) fondu en masse compacte, sans bulles, à cassure conchoïdale éclatante, d'un blanc d'émail opalin, nuancé de bleu et de violet, ayant l'aspect d'une belle calcédoine.

Ce dernier résultat est particulièrement remarquable, puisque les deux silicates d'aluminium et de zinc, séparément tout à fait infusibles aux plus hautes températures, forment ensemble un composé entièrement fusible au four à vent.

Les expériences métallurgiques confirment d'ailleurs pleinement les résultats trouvés par Berthier dans ses essais de laboratoire; on a eu mainte occasion de vérifier que les *silicates doubles* de calcium et de magnésium, de calcium et d'aluminium, de magnésium et d'aluminium sont bien fusibles dans les fontes réductives des hauts fourneaux par exemple; car les laitiers ont souvent cette composition; leur fusibilité est d'ailleurs augmentée encore par la présence de l'oxyde ferreux et de l'oxyde de manganèse. Les silicates doubles ferriques et calciques ou magnésiens peuvent aussi être fondus, en atmosphère oxydante, dans les fours à réverbère.

On peut ajouter que les *silicates triples* sont encore notablement plus fusibles que les silicates doubles; cela présente un intérêt spécial pour les silicates qui forment les laitiers et les scories, par exemple pour les silicates de calcium, de magnésium et d'aluminium dans les hauts fourneaux, pour les silicates de calcium, d'aluminium et de peroxyde de fer dans les fours à puddler, etc. Mais il faut observer qu'un excès d'alumine ou de peroxyde de fer diminuerait beaucoup la fusibilité de ces composés; par exemple, on peut considérer comme favorable une teneur en alumine de 12 à 15 p. 100;

mais, si elle allait à 30 p. 100, le silicate triple deviendrait infusible.

Verres ou *silicates artificiels.*

On se sert quelquefois comme fondants, de verres dont on connaît la composition, ou de silicates que l'on a préparés à l'avance dans ce but.

Les *verres* peuvent être, soit des verres blancs, c'est-à-dire des silicates de sodium et de calcium, ou de potassium et de calcium, ou de calcium, sodium et potassium, avec très peu d'aluminium et de fer, tenant de 68 à 74 p. 100 de silice; soit des verres à bouteilles à base de chaux avec un peu d'alcalis, d'alumine et d'oxyde de fer, tenant de 53 à 60 p. 100 de silice. Ils doivent être absolument exempts de plomb. Pour l'usage, on les étonne dans l'eau, on broie et on tamise.

On fabrique les silicates en mêlant ensemble des proportions convenables de quartz pur, d'alumine ou d'une argile de composition connue et de carbonate de calcium, puis chauffant dans des creusets brasqués jusqu'à fusion complète et réduisant ensuite la matière vitreuse en poudre fine. Les proportions sont choisies, en général, de manière à obtenir trois sortes de silicates, qui puissent servir de fondants, l'un aux matières calcaires, le second aux matières siliceuses, le troisième aux minerais presque exempts de gangues, dont on veut extraire le métal; à cet effet, ils doivent être l'un plus siliceux, le second plus calcaire, le troisième bien fusible par lui-même. Ces conditions sont remplies, d'après ce que nous avons dit plus haut, si l'on adopte les formules ou les compositions suivantes :

	$AlCaSi^6$	$AlCa^2Si^3$	$AlCaSi^4$
	$Al^2O^3.3CaO.9SiO^2$.	$Al^2O^3.6CaO.4\frac{1}{2}SiO^2$.	$Al^2O^3.3CaO.6SiO^2$.
Alumine. . .	51	51	51
Chaux	84	168	84
Silice.	270	135	180

ARGILE PURE OU KAOLIN

Les argiles pures ne sont pas, en général, fusibles par elles-mêmes, mais elles peuvent être employées à rendre fusibles, comme nous l'avons vu plus haut, les matières calcaires ou magnésiennes. Leur composition est extrêmement variable; le kaolin lui-même, quoique plus pur que la plupart des argiles, ne renferme pas des proportions constantes de silice et d'alumine. Il convient donc d'analyser une fois pour toutes l'argile sèche ou le kaolin en poudre, dont on fait provision en vue des essais, afin de pouvoir calculer approximativement la formule du silicate que l'on pourra former.

Acide borique BO^3H^3 — Borax $B^4O^7Na^2 + 10H^2O$.

Avant d'employer l'un ou l'autre de ces deux réactifs, on se débarrasse de la grande quantité d'eau contenue, qui produirait dans les essais des boursouflements excessifs.

On chauffe jusqu'à fusion tranquille, on coule alors en plaques l'acide borique vitreux B^2O^3, ou le verre de borax $B^4O^7Na^2$; puis on le réduit en poudre fine, qu'on conserve à l'abri de l'humidité de l'air dans un vase bien bouché.

L'acide borique a la propriété de former des combinaisons fusibles non seulement avec toutes les bases, mais avec les silicates et avec la silice elle-même; car il suffit de 1 partie d'acide cristallisé pour fondre, au fourneau à vent, 3 parties de silice pure, 2 p. 1/2 d'argile, 2 p. 1/2 d'alumine, 3 parties de magnésie ou 1 partie de chaux.

Ce réactif présente l'inconvénient d'être très sensiblement volatil et de se sublimer en partie dans les opérations qui exigent un chauffage prolongé à température élevée; les pertes sont d'ailleurs beaucoup plus grandes avec des matières très siliceuses qu'avec les matières de composition basique.

Le borax ou biborate de sodium donne lieu à des pertes moindres, qui portent principalement sur l'acide borique ou principalement sur la soude, suivant que les matières à fondre

sont de composition très acide ou de composition très basique; mais ces pertes sont encore un inconvénient réel pour les essais quantitatifs, parce qu'elles ne permettent pas d'en contrôler l'exactitude par les pesées faites avant et après l'opération.

C'est d'ailleurs un fondant très commode; car il est très fusible par lui-même et il forme des composés fusibles avec la silice, les silicates et les bases; au four à vent, on peut fondre avec 1 partie de borax anhydre jusqu'à 5 parties de silice ou d'argile, ou environ 4 parties de chaux ou de magnésie.

Le réactif agit à la fois par son acide borique libre, capable de se combiner aux différents oxydes, et par son borate de sodium, formant des borates doubles facilement fusibles. Aussi l'emploie-t-on souvent : tantôt seul et à température modérée, soit pour les essais d'or et d'argent, où l'on cherche à dissoudre les oxydes métalliques étrangers, soit pour la *fonte crue* des sulfures ou des arséniures, où il scorifie les gangues pierreuses sans oxyder les composés métalliques; — tantôt à haute température et avec le charbon, en vue de la réduction de certains oxydes; les minerais de fer ou d'étain, traités ainsi au creuset brasqué dans un four à vent, donnent un culot contenant à peu près tout le métal. La perte par scorification est ordinairement moindre que dans la fonte avec des silicates; mais les résultats obtenus ne peuvent pas être comparés avec ceux des opérations métallurgiques, surtout au point de vue de la qualité du métal.

Le borax est un fondant particulièrement précieux pour les essais qualitatifs, à cause de la propriété qu'il possède de se colorer d'une façon caractéristique par un grand nombre d'oxydes, qu'il dissout, soit au feu oxydant, soit au feu réducteur (chalumeau, p. 33). On peut aussi l'employer quelquefois comme fondant pour le sulfate de baryum et pour le spath fluor (parties égales de la matière et de borax) ou pour le phosphate de calcium (3 à 4 parties de borax) en opérant à la température des fours de calcination ordinaires.

Lorsque l'on croit devoir contrôler la pureté du borax, on en fait une dissolution et on recherche principalement les sulfates et les chlorures au moyen des sels de baryum et d'argent, les

sels de calcium au moyen du carbonate de sodium. S'il est trouvé impur, on peut le purifier par cristallisations successives en profitant de la grande différence de solubilité dans l'eau à chaud et à froid.

Bisulfates alcalins. — [SO^4KH]; [SO^4NaH].

Ces réactifs se préparent en mettant dans un creuset de platine 49 parties d'acide sulfurique monohydraté avec 87 parties de sulfate neutre de potassium ou 71 parties de sulfate neutre de sodium, dont on a écrasé les cristaux dans un mortier de porcelaine; on remue les matières et on chauffe au rouge très sombre, de manière à obtenir une fusion complète et tranquille. On coule alors le liquide sur une plaque de porcelaine ou dans une assez grande capsule de platine reposant sur une assiette remplie d'eau; puis on détache le sel fondu, on le concasse et on le conserve en flacons fermés.

On fait agir ces sels acides sur les matières minérales bien porphyrisées, en plaçant le mélange dans un creuset de platine et chauffant d'abord jusqu'à fusion, puis jusqu'au rouge vif, où le réactif entre en décomposition progressive. Lorsqu'il ne se dégage plus de fumées blanches d'acide sulfurique, on laisse refroidir, puis on traite par l'eau ou par l'acide chlorhydrique, suivant les cas, afin de dissoudre les oxydes métalliques et les sulfates formés.

Ces sels agissent à la façon de l'acide sulfurique et du bisulfate d'ammonium (voir p. 589), mais plus énergiquement, parce qu'ils ne se décomposent qu'au rouge vif; ils peuvent aussi agir sur certains éléments par les alcalis qu'ils renferment et qui facilitent la fusion et ensuite la décomposition des silicates.

II. — Fondants basiques.

ALCALIS

Nous avons déjà parlé de l'emploi des *hydrates alcalins* comme réactifs oxydants (page 603); ils servent en même temps comme fondants pour quelques substances, telles que

les silicates, les titanates, les chromates, les vanadates, en vue d'un traitement ultérieur par voie humide.

La fusion doit s'exécuter dans un creuset d'argent ou de fer; l'argent est employé de préférence pour les analyses quantitatives, mais il faut suivre de près l'opération, pour que le creuset ne soit pas détérioré ou fondu.

On se sert ou de potasse ou de soude caustique, suivant que l'une ou l'autre peut être trouvée plus pure dans le commerce. Mais il faut compter qu'elles renferment toujours un peu de silice, d'alumine et d'acide phosphorique, à moins d'avoir subi une purification spéciale.

On prend ordinairement, pour 1 partie de la matière en poudre très fine, 3 parties environ de l'hydrate alcalin, qu'on fait fondre dans le creuset d'argent en le chauffant dans le moufle jusqu'à fusion tranquille, sans atteindre le rouge. On laisse alors refroidir, on verse la matière à la surface et on chauffe de nouveau jusqu'au rouge sombre ou un peu audessus. Autant que possible et en retirant au besoin le creuset, on remue de temps en temps avec une spatule d'argent, qu'on tient au bout d'une pince, afin de remettre la poudre en suspension dans l'alcali fondu.

Après 15 à 20 minutes, l'attaque est ordinairement complète; on laisse refroidir complètement et on renverse alors le creuset dans une grande capsule en partie remplie d'eau pour dissoudre les sels solubles. Certains composés, chromates, vanadates, tungstates, manganates, etc., doivent se dissoudre complètement; d'autres, au contraire, forment des combinaisons insolubles.

CARBONATES ALCALINS

Les *carbonates alcalins* sont d'un usage extrêmement fréquent pour les opérations de voie sèche.

On préfère le carbonate de sodium, que l'on obtient facilement pur et sec, au carbonate de potassium, qu'il est plus difficile d'avoir pur et surtout de conserver sec à cause de ses propriétés déliquescentes.

Le *carbonate de sodium ordinaire* du commerce contient presque toujours des chlorures, des sulfates, de la silice, quelquefois des phosphates, des sulfures, de la chaux ou de la magnésie. Ces substances sont souvent sans inconvénient, mais d'autres fois elles sont nuisibles, notamment les sulfates et les sulfures; on reconnaît les composés du soufre en acidifiant la dissolution par l'acide chlorhydrique et ajoutant du chlorure de cuivre (donnant CuS) et du chlorure de baryum (donnant SO^4Ba). On fait la recherche des chlorures en acidifiant par l'acide azotique et ajoutant de l'azotate d'argent; celle des phosphates en ajoutant du nitromolybdate d'ammonium; celle de la silice en évaporant à sec avec de l'acide chlorhydrique et reprenant par l'eau acidulée; celle de la chaux ou de la magnésie en faisant bouillir la liqueur, laissant déposer et examinant le dépôt, qui doit contenir les carbonates de ces deux bases.

Pour avoir du *carbonate de sodium pur*, on peut dissoudre et faire cristalliser à plusieurs reprises le carbonate ordinaire: on peut aussi partir du bicarbonate de sodium en poudre, que l'on traite par une petite quantité d'eau sur un entonnoir à succion. On essaye deux ou trois fois, puis on constate si l'eau, qui a traversé la masse de sel, acidifiée par l'acide azotique, ne se trouble plus, ni par le chlorure de baryum, ni par l'azotate d'argent. — On trouve d'ailleurs aujourd'hui, dans le commerce, du carbonate de sodium parfaitement pur, préparé par les procédés à l'ammoniaque.

Le *carbonate de potassium* s'obtient assez pur en faisant déflagrer un mélange à parties égales de bitartrate de potassium et de nitre purs; on opère dans un pot en fer, chauffé au rouge, où l'on projette le mélange par petites portions. Le produit de la déflagration, auquel on donne le nom de *flux blanc*, est essentiellement formé de carbonate de potassium; mais il contient souvent un peu d'azotate. Il pourrait y avoir un peu de cyanure, si le bitartrate était en excès ou si l'on chauffait trop fortement; d'autre part, la crème de tartre renferme souvent un peu de chaux qui se retrouve dans le produit.

Chacun de ces sels est très fusible; ils deviennent parfaitement liquides et transparents dès le rouge naissant et ils sont indécomposables par la chaleur la plus vive, mais sensiblement volatils dès le rouge et beaucoup plus au rouge blanc.

On se sert souvent d'un mélange des deux sels purs, calcinés et pulvérisés, en les prenant à poids égaux ou dans la proportion de leurs poids moléculaires, c'est-à-dire 10 parties de carbonate de sodium CO^3Na^2 et 12 parties de carbonate de potassium CO^3K^2. Ce mélange est plus facilement fusible que chacun des deux sels et donne naissance à des silicates plus fusibles.

Les carbonates alcalins fondus peuvent tenir en suspension des corps infusibles en poudre très fine, comme du charbon, du fer métallique précipité d'une combinaison, etc. Ils agissent alors comme flux réducteurs et nous aurons à revenir plus loin sur leur rôle dans cette circonstance. En ce moment nous les considérerons simplement comme fondants et nous examinerons leur action sur les oxydes et les sels, principalement à une température modérée, du rouge au rouge très vif, comme cela se présente dans les essais au four de calcination ordinaire.

Action fondante sur diverses matières.

Oxydes. — Les terres alcalines, chauffées avec le carbonate de sodium, ne se combinent pas avec lui, mais épaississent la masse fondue et la rendent d'autant moins fluide qu'elles sont plus légères; au rouge vif le mélange de 1 partie de chaux caustique avec 8 de carbonate de sodium peut encore être coulé, tandis qu'il faut, pour le même résultat, une quantité double, 16 parties environ de carbonate pour 1 partie de magnésie caustique très légère, telle qu'on l'obtient par la calcination de l'hydrocarbonate de magnésium.

L'alumine peut entrer en combinaison avec l'alcali, quand on la chauffe au rouge vif avec le carbonate alcalin, dont elle chasse en partie l'acide carbonique pour s'y substituer. Il se

fait un aluminate soluble dans l'eau et décomposable par voie humide par l'acide carbonique. On a mis à profit cette réaction pour la préparation de l'alumine pure en partant de la bauxite naturelle plus ou moins ferrugineuse.

Divers oxydes métalliques se comportent d'une façon analogue et forment avec l'alcali et l'acide carbonique restant des combinaisons qui ne sont bien fusibles que s'il y a un excès de carbonate alcalin et qui se détruisent en général par l'action de l'eau. L'alcali et le carbonate se dissolvent en laissant l'oxyde métallique, souvent à l'état d'hydrate.

Le peroxyde de fer calciné ne semble pas se combiner et se précipite au fond du carbonate alcalin en fusion. L'addition de fer métallique en limaille le réduit à l'état de protoxyde qui se combine et donne un culot gris verdâtre; la combinaison est détruite par l'eau.

Le peroxyde de manganèse forme, avec 3 parties de carbonate, un culot verdâtre contenant du manganate soluble dans l'eau, qu'il colore en vert. L'emploi d'un réducteur, comme le flux noir, empêche la formation du manganate et donne lieu à une combinaison grise, qui ne renferme pas de manganate et ne colore pas l'eau.

L'oxyde de zinc entre difficilement en fusion avec les carbonates alcalins; Berthier a constaté qu'il fallait 5 parties de carbonate de potassium pour obtenir une matière homogène, peu fluide, translucide, légèrement jaunâtre et cristalline.

Le bioxyde de cuivre est fondu aisément avec 3 parties de carbonate; la masse est opaque, verte à l'intérieur, rouge à l'extérieur, sans doute par suite de l'action réductive des gaz du foyer.

Le bioxyde d'étain se fond aussi très bien avec 4 à 5 parties de carbonate et forme un culot blanc, translucide et cristallin. — L'étain métallique, chauffé avec la même proportion de carbonate, forme une matière très fluide, qui devient opaque, jaune de cire, où le métal paraît s'être transformé en protoxyde.

Carbonates. — On observe que les carbonates alcalino-ter-

reux se combinent facilement, à une chaleur modérée, avec les carbonates alcalins, en formant des composés fluides ou pâteux au rouge; ces composés se détruisent à une température supérieure, si les carbonates alcalino-terreux sont eux-mêmes décomposés par la chaleur.

D'après les expériences de Berthier, 1 molécule de carbonate de sodium forme au rouge un composé fluide comme de l'eau, avec 1 ou 2 molécules de carbonate de calcium; pâteux, avec 3 molécules. En poussant jusqu'au rouge blanc, on voit se produire un bouillonnement, et la chaux devenue caustique au milieu du carbonate de sodium lui a fait perdre toute fluidité.

Lorsqu'on fait la même expérience avec la dolomie, carbonate double de calcium et de magnésium, il se fait de même un composé bien fluide, mais qui s'épaissit au-dessus du rouge vif par suite de la décomposition du carbonate de magnésium. Il en est de même avec le carbonate triple de calcium, magnésium et fer.

Quant au carbonate de baryum et à celui de strontium, qui sont indécomposables par la chaleur, ils forment au rouge vif avec le carbonate alcalin, pour un nombre égal de molécules, des combinaisons aussi fluides que de l'eau, qui deviennent compactes et cristallines par refroidissement, et ne perdent pas leur fluidité à haute température.

Sulfates. — Lorsque l'on chauffe ensemble au rouge du sulfate de baryum ou de calcium avec du carbonate de sodium, dans les proportions qui correspondent à 1 molécule de chaque sel, on observe des phénomènes différents suivant que la température est plus ou moins élevée, du moins avec le sel de calcium.

Si l'on pousse la température jusqu'au blanc, le mélange, qui contenait le sel de calcium, bouillonne en laissant dégager de l'anhydride carbonique et perd sa fluidité ; il contient alors du sulfate de sodium et de la chaux caustique. Le composé barytique reste, au contraire, liquide et n'éprouve aucune décomposition ; si on le traite par l'eau, lorsqu'il est refroidi,

on trouve que la dissolution est formée de sulfate de sodium et la partie insoluble de carbonate de baryum.

A température modérée, au contraire, les deux mélanges se comportent de la même manière, en donnant naissance à du sulfate de sodium et du carbonate de baryum ou de calcium.

Berthelot a montré (1) que la transformation se fait graduellement, d'abord en sulfates et carbonates mixtes de sodium et de baryum, plus tard, comme terme de l'opération, en carbonate de baryum et sulfate de sodium.

On a souvent recours à une opération de ce genre, pour préparer l'attaque du sulfate de baryum et obtenir la séparation par l'eau bouillante du sulfate dissous et du carbonate insoluble. On décompose de la même manière le sulfate de strontium ou celui de calcium, en produisant le carbonate correspondant et du sulfate de sodium. On emploie, en général, pour 1 partie du sulfate alcalino-terreux, 4 à 5 parties de carbonate de sodium ou, mieux encore, du mélange des deux carbonates de sodium et de potassium, et on fond le mélange, réduit en poudre fine, dans le creuset de platine sans dépasser le rouge. Au bout de 10 minutes de fusion tranquille, on plonge la base du creuset dans une capsule de porcelaine contenant de l'eau et, après l'y avoir renversé, on chauffe rapidement pour dissoudre tous les carbonates et sulfates alcalins qu'on sépare par filtration des carbonates insolubles. On lave le résidu sur le filtre avec de l'eau chaude contenant un peu d'ammoniaque et de carbonate d'ammonium. On a ainsi : d'un côté toute la baryte, la strontiane ou la chaux à l'état de carbonate, facile à dissoudre dans les acides; et de l'autre côté tout l'acide sulfurique à l'état de sulfates alcalins dans la dissolution qui contient en même temps les carbonates alcalins en excès.

Fluorures. — Un mélange de carbonate alcalin et de fluorure de calcium (spath fluor) à poids égaux, fond entièrement et devient liquide comme de l'eau à la chaleur rouge. La masse refroidie est compacte, pierreuse, un peu translucide et déliquescente à l'air.

(1) *Soc. chim.*, t. XXXIX, p. 57.

Si l'on chauffe jusqu'au rouge blanc, il y a dégagement de gaz carbonique et le résidu devient infusible, comme cela se passe avec le carbonate ou le sulfate de calcium.

En employant 3 à 4 parties de carbonate pour 1 de spath fluor, opérant la fusion au rouge, puis traitant par l'eau, on dissout la presque totalité du fluor à l'état de fluorure alcalin, mêlé de carbonate alcalin, tandis que la chaux reste à l'état de carbonate insoluble. La décomposition du spath fluor est plus complète, d'après des expériences répétées, lorsqu'on ajoute aux fondants une certaine quantité de silice. On devra craindre dans tous les cas une perte sensible de fluor sous forme de composé volatil s'échappant pendant la fusion.

Phosphates. — Le phosphate de calcium ne fond pas avec son poids de carbonate de sodium et se ramollit seulement avec un poids double; avec 4 fois son poids il entre en fusion complète; en se refroidissant, le mélange prend l'aspect du marbre blanc.

Si l'on chauffe jusqu'au blanc, il y a bouillonnement et épaississement, comme dans les cas précédents.

La décomposition des phosphates alcalino-terreux par les carbonates alcalins n'est jamais bien complète; celle des phosphates de fer, de nickel, de cobalt, et, en général, de métaux, qui ne forment pas de carbonates par double décomposition, est beaucoup plus avancée; la presque totalité de l'acide phosphorique passe à l'état de phosphate alcalin, soluble dans l'eau, tandis que cela n'arrive pas avec les terres alcalines.

Les arséniates se comportent de la même façon que les phosphates.

Silicates. — Les carbonates alcalins sont fréquemment employés pour transformer les silicates et les rendre fusibles et attaquables par les acides.

Ils parviennent à fondre la silice et les silicates en se décomposant eux-mêmes et dégageant de l'anhydride carbonique, qui produit un bouillonnement souvent considérable et un boursouflement, faisant aisément passer les matières par-dessus les bords du creuset. On rend le dégagement plus facile et le

boursouflement beaucoup moindre, en ajoutant du charbon en poudre ou en employant le flux noir au lieu du carbonate de sodium, de manière à produire de l'oxyde de carbone au lieu d'anhydride carbonique; à proportion égale d'alcali, le produit devient alors beaucoup moins bulleux: il est d'autant plus fusible que la proportion d'alcali est plus grande.

Il faut, soit avec le quartz, soit avec l'argile ou les autres silicates d'aluminium, soit avec les silicates de calcium ou de magnésium, employer au moins 6 ou 8 parties de carbonate alcalin ou de flux noir pour obtenir un produit fondu bien liquide ; 4 parties suffisent d'ailleurs pour que la décomposition des silicates soit complète, pourvu que la matière ait été bien porphyrisée et que l'on ait soin de remuer assez souvent le mélange en fusion pour faciliter l'attaque.

Si l'on pulvérise grossièrement la matière refroidie et si l'on traite par l'eau, une partie de la silice se dissout à l'état de silicate alcalin avec le carbonate alcalin en excès; le résidu renferme des carbonates ou des oxydes insolubles, mais aussi toujours une portion de la silice, qui paraît être combinée avec les oxydes terreux ou métalliques.

Lorsque l'on veut isoler la silice, on est obligé de traiter le résidu par un acide (l'acide chlorhydrique en général) et, quand l'attaque a été complète, d'évaporer à sec, de maintenir quelque temps à la température de 100 degrés pour rendre la silice insoluble, puis de reprendre par un acide pour dissoudre les autres éléments du silicate en même temps que les alcalis introduits par le réactif.

D'autres composés minéraux sont désagrégés, comme les silicates, par fusion avec les carbonates alcalins.

III. — Flux alcalins oxydants, réducteurs ou sulfurants.

On donne aux flux alcalins, notamment au carbonate de sodium, des propriétés *oxydantes* ou *réductives* en y ajoutant des substances douées de ces propriétés, qui ont été déjà signa-

lées plus haut. On peut de même y ajouter des réactifs destinés à *sulfurer* ou à *concentrer* le métal que l'on veut extraire.

1° *Flux oxydants.* — L'*oxydation* est souvent produite par le contact de l'*air* avec le bain alcalin en fusion, que les fondants soient seulement des carbonates ou des carbonates avec des hydrates alcalins.

On obtient ainsi la désulfuration lente des métaux, tels que le plomb et le fer, dont les sulfures s'unissent à du sulfure alcalin pour former des composés qui restent disséminés dans le bain alcalin. C'est ce qui arrive dans certains essais de plomb.

D'autres fois on produit de même la suroxydation de certains oxydes inférieurs, par exemple des oxydes de titane, de tungstène, de vanadium, de chrome, de manganèse...

Mais l'oxydation se fait en général trop lentement par l'air seul et, dans bien des cas, on préfère produire une *fusion oxydante* rapide par addition de réactifs spéciaux. On emploie surtout le *nitre* AzO^3K et la *litharge* PbO; celle-ci principalement pour la désulfuration dans l'essai des minerais d'or et d'argent; le premier d'une façon plus générale, soit pour brûler le soufre, soit pour peroxyder les autres éléments, métalloïdes ou métaux.

Dans certains cas, on substitue au nitre le *chlorate de potassium* ClO^3K, lorsqu'il faut éviter la production d'alcali libre ou d'azotite alcalin; ce cas se présente par exemple dans l'essai des pyrites, en vue du dosage du soufre par la méthode alcalimétrique. Mais, souvent aussi, la réduction du chlorate en chlorure de potassium peut avoir des inconvénients, comme celui d'occasionner des pertes sur des éléments capables de former des chlorures volatils; ainsi, dans le traitement des matières qui contiennent de l'arsenic, de l'antimoine ou de l'étain, on préfère le nitre, qui ne risque pas de donner naissance à des chlorures volatils et qui tend au contraire à communiquer plus de stabilité à leurs composés suroxygénés en rendant plus alcalin le bain de fusion.

Le nitre est de même employé pour la peroxydation par voie sèche, non seulement des corps précédents, mais du sé-

lénium, du tellure, du phosphore, du titane, du tungstène, du vanadium, du chrome, du manganèse, du fer et de la plupart des métaux.

Dans certains cas, on peut se contenter d'une très faible quantité de nitre, ajoutée au carbonate de sodium, qui sert de fondant ; l'opération peut alors se faire dans un creuset de platine, comme les fusions ordinaires au carbonate alcalin.

Mais si l'oxydation doit être très énergique et s'il est nécessaire d'opérer dans un milieu très basique, on se sert à la fois de nitre et de potasse caustique, ajoutés au carbonate de sodium, dont la fusibilité se trouve ainsi rendue encore plus grande.

Dans les mêmes circonstances, on peut employer le peroxyde de sodium, qui agit comme oxydant très énergique et augmente l'alcalinité du fondant; il faut seulement s'assurer d'abord de sa pureté, ou reconnaître si les éléments étrangers qu'il contient ne peuvent pas nuire à l'analyse projetée.

On se sert d'un creuset d'argent (ou de porcelaine dans certains cas) ; on y fait d'abord fondre de la potasse, afin d'en chasser la majeure partie de l'eau ; on laisse refroidir, on ajoute alors la matière porphyrisée et mélangée intimement avec 2 ou 3 parties de nitre et 3 à 4 parties de carbonate de sodium ou de potassium. On chauffe doucement et on remue fréquemment la matière avec une spatule d'argent (ou de porcelaine); on prolonge la fusion à température modérée jusqu'à ce que tout paraisse bien fondu ou du moins complètement attaqué ; on laisse refroidir entièrement, puis on reprend par l'eau et on chauffe à l'ébullition pour obtenir la dissolution de tous les éléments solubles à l'état de composés alcalins : sulfate, séléniate, arséniate, antimoniate, chromate, manganate..., en même temps que carbonate, azotate, aluminate et silicate en partie ; les oxydes métalliques en général restent insolubles ainsi que le carbonate de plomb et les carbonates alcalino-terreux.

2° *Flux réducteurs.* — Le plus fréquemment employé des

flux réducteurs est le *flux noir*, qui consiste en un mélange de carbonate de potassium et de charbon très divisé.

Ce réactif, depuis très longtemps connu, se prépare en mêlant bien intimement 1 partie de nitre avec 2 parties et quelquefois avec 2 1/2 ou 3 parties de crème de tartre ou tartrate acide de potassium $C^4H^5KO^6$.

Le mélange, versé dans un vase de fonte ou de fer, tel qu'une marmite ou un étouffoir, est allumé au moyen d'un charbon ardent et abandonné à lui-même. La combustion demeure incomplète par suite de la faible proportion de nitre.

Le produit de la combustion est aussitôt broyé et tamisé, puis enfermé dans des bocaux bien bouchés, à cause de sa facile déliquescence à l'air humide.

Les proportions différentes de tartre, qui viennent d'être indiquées, donnent des flux contenant des proportions diverses de charbon. Préparé avec 2 parties de tartre, le flux noir ordinaire contient, pour 100, environ 5 parties de charbon et 4 de carbonate de calcium, si le tartre n'a pas été purifié; avec 2 1/2 ou 3 parties de tartre, on a des flux noirs plus réducteurs, qui contiennent respectivement environ 8 et 12 p. 100 de charbon avec 5 et 6 p. 100 de carbonate de potassium.

L'avantage de ces flux sur des mélanges artificiels de carbonate alcalin et de charbon en poudre, tient à ce que le mélange des deux éléments est beaucoup plus intime qu'on ne peut l'obtenir mécaniquement; le charbon y est dans un état d'extrême division, adhérent à toutes les particules alcalines et reste disséminé dans le liquide produit par la fusion; aussi agit-il bien plus énergiquement et plus longtemps que la poudre de charbon, qui monte vite à la surface du bain. On doit seulement avoir soin de ne remplir le creuset qu'à moitié ou aux deux tiers à cause du boursouflement qui se produit, surtout au début.

La *crème de tartre*, employée seule, à un pouvoir réductif encore plus considérable, parce qu'elle renferme beaucoup plus de carbone; mais, pour la même raison, elle n'entre en fusion complète que si la matière à réduire brûle une grande

quantité du charbon contenu. Il n'y a donc lieu de l'employer que dans les essais qui demandent peu de fondant et beaucoup de réducteur.

On se sert souvent de *mélanges de carbonate de sodium et de charbon de bois* en proportions diverses; mais ces mélanges ont l'inconvénient déjà signalé de fondre moins bien que le flux noir et d'agir moins longtemps comme réducteurs, à cause de la séparation du charbon, quand le bain devient bien fluide.

On obtient des résultats meilleurs en employant, au lieu de charbon, du *sucre* ou de l'*amidon*, qu'on mélange bien intimement au carbonate de sodium et qui, en se décomposant sous l'action de la chaleur et de la matière à réduire, donnent au rouge une matière assez liquide.

L'*oxalate acide* ou *bioxalate* et le *quadroxalate de potassium* donnent, en se décomposant par la chaleur, de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et du carbonate de potassium, quelquefois aussi des traces charbonneuses, quand ils renferment des matières organiques étrangères; ils agissent comme réducteurs faibles et fondants.

Le *savon dur*, blanc ou marbré, formé de soude et d'un acide gras, chauffé en vase clos, fond en se boursouflant, laisse dégager des gaz combustibles et de la fumée et donne un résidu de carbonate de sodium avec 5 p. 100 de charbon environ. C'est un fondant réducteur très énergique, mais qui a l'inconvénient d'occuper beaucoup de volume, lorsqu'il a été rapé pour être mélangé aux matières à réduire. Aussi n'est-il presque jamais employé, si ce n'est quelquefois mêlé à d'autres fondants.

Ces différents flux ont été essayés comparativement par Berthier, en fondant un même poids de chacun d'eux avec de la litharge en excès; il a trouvé les résultats suivants pour exprimer les quantités de plomb produites par 1 gramme de chacun des flux réducteurs:

Flux noir ordinaire,	fait avec 2 parties de tartre	1gr,40
—	fait avec 2 p. 1/2 de tartre	1 ,90
—	fait avec 3 parties de tartre.	3 ,80

Carbonate de sodium avec charbon (6 p. 100)	1^{gr}	,80
— — (12 p. 100)	3	,60
Carbonate de sodium avec sucre (10 p. 100)	1	,40
— — (20 p. 100)	2	,80
Carbonate de sodium avec amidon (10 p. 100)	1	,15
— — (20 p. 100)	2	,30
Crème de tartre	4	,50
Oxalate acide de potassium (sel d'oseille)	0	,90
Savon blanc de soude	16	,00
Carbonate de sodium avec savon blanc (15 p. 100)	2	,40
Sel d'oseille avec savon blanc (15 p. 100)	3	,25

On sait, depuis les expériences de Vauquelin en 1819 (*Annales des mines*, t. IV, p. 116), que les mélanges de fondants alcalins et de substances charbonneuses produisent souvent, outre la réduction des oxydes sur lesquels on veut les faire agir, une réduction de l'alcali lui-même et donnent, par suite, des métaux alliés à une certaine proportion du métal alcalin. Cet effet est surtout très prononcé, quand le charbon est en assez grande quantité et très disséminé dans le flux, comme cela a lieu avec la crème de tartre (Serullas, *Annales des mines*, t. IV et VIII). Il est bien marqué dans la réduction des oxydes d'antimoine, de bismuth, de plomb et d'étain; peu sensible avec les autres métaux à la température ordinaire des essais; mais assez intense à haute température pour qu'on ait pu en faire la base d'un mode de préparation des métaux alcalins, potassium et sodium.

Le *cyanure de potassium*, KCy = KCAz, est un reducteur très énergique; il est en même temps très commode à cause de sa grande fusibilité; mais il est très vénéneux, soit par ses vapeurs, soit en dissolution, et ne doit être employé qu'avec de grandes précautions. On lui préfère, à cause de cela, dans la plupart des cas, d'autres réducteurs.

Il renferme habituellement du cyanate et du carbonate de potassium, qui d'ailleurs ne nuisent pas aux réactions et surtout à celles de voie sèche. Fondu avec un oxyde, dont le métal est assez facilement fusible, il donne un bouton métallique facile à séparer de la scorie alcaline, soit par un choc, soit au moyen de l'eau, qui dissout celle-ci et laisse le métal réduit.

Chauffé avec différents sulfures, il donne lieu également à la réduction du métal, avec formation de sulfocyanure alcalin soluble. Il est quelquefois additionné de charbon en poudre et habituellement mêlé avec du carbonate de sodium.

Ce réactif est particulièrement utile pour la réduction de l'oxyde d'étain, de l'oxyde d'antimoine et des sulfures d'antimoine et d'arsenic.

Le *ferrocyanure de potassium*, $FeCy^6K^4 + 3H^2O$, après avoir été complètement desséché par une exposition prolongée à la température de 100 degrés ou un peu au-dessus, donne, par calcination au rouge sombre, un mélange de cyanure de potassium et de carbure de fer en poudre très fine, qui agit avec une grande énergie comme réducteur et aussi comme précipitant des sulfures métalliques.

Citons enfin, dans le même ordre d'idées, le *carbure de fer*, qui a été employé récemment dans la fabrication industrielle du sodium (procédé Castner). Ce composé, qui s'obtient par la calcination de limaille de fer avec du brai, agit comme réducteur, à la façon du charbon; mais il présente sur ce dernier l'avantage de rester mélangé au fondant, qui peut être de la soude caustique, tandis que le charbon monterait aussitôt à la surface de l'alcali en fusion et serait sans action. Cette réduction énergique et la production de sodium métallique à une température comprise entre 800 et 1.000 degrés, dans un creuset de fer, qui n'est pas attaqué, trouveront sans doute des applications dans les essais par la voie sèche.

3° *Flux sulfurants.* — Nous avons déjà examiné le mode d'action des réactifs sulfurants (page 610) et, parmi eux, nous avons parlé des *flux sulfurants*, tels que les persulfures alcalins, les mélanges de soufre et de carbonate de sodium et l'hyposulfite de sodium préalablement desséché.

Nous ne ferons donc que les mentionner ici, pour mémoire, parmi les flux alcalins.

CHAPITRE X

OPÉRATIONS DE VOIE HUMIDE

La voie humide est caractérisée, avant tout, par sa première opération, qui consiste dans la *dissolution* de la matière à examiner; cette dissolution s'obtient parfois immédiatement au moyen d'un liquide approprié et d'autres fois seulement après une opération préparatoire, destinée à désagréger la matière et à la rendre attaquable aux liquides.

Les autres opérations que l'on peut avoir à faire, sont ou des *évaporations* de liqueurs ou plus fréquemment des *précipitations* de composés insolubles ou presque insolubles; les précipités doivent être séparés des liquides par *décantation*, *filtration*, *lavage*, puis *séchés* ou *calcinés* et enfin *pesés;* les liquides, à leur tour, peuvent être soumis à une série d'opérations semblables en vue d'autres dosages.

Parfois, au lieu de réactifs chimiques, on se sert d'un courant électrique, par lequel on cherche à isoler de la dissolution un métal ou successivement plusieurs métaux, dont on veut faire le dosage; c'est ce qu'on appelle l'*électrolyse*, qui rentre aussi dans les méthodes *gravimétrigues* ou *pondérales*.

D'autres fois on détermine la proportion d'un ou de plusieurs éléments dans le liquide au moyen des liqueurs titrées : ce sont les *dosages volumétriques*.

Enfin, on peut aussi parfois évaluer la proportion d'un



élément d'après l'intensité de la coloration qu'il donne en présence de certains réactifs (*procédés colorimétriques*).

Nous devons donner quelques détails sur les opérations des méthodes gravimétriques, des méthodes volumétriques et de la méthode colorimétrique.

---

§ 28.

DISSOLUTION

I. Dissolution directe.

La dissolution s'opère par l'eau pure ou par un acide plus ou moins concentré, quelquefois par l'eau de chlore ou par un perchlorure, par le brome ou par l'iode, parfois aussi par l'ammoniaque, par les alcalis ou par les solutions de carbonates, de sulfures et de divers autres sels alcalins.

On se sert aussi, dans certains cas, d'alcool, d'éther, de sulfure de carbone, etc.

Le but que l'on se propose n'est pas toujours de dissoudre la totalité de la substance ou des substances mélangées que l'on veut analyser; très souvent, au contraire, on cherche à employer un réactif qui n'exerce son pouvoir dissolvant que sur une partie de la matière et laisse l'autre insoluble, soit immédiatement, soit après évaporation à sec et reprise par le même réactif. C'est là un procédé de séparation fréquemment appliqué dans l'analyse.

Arrêtons-nous un instant sur le choix des réactifs et des vases employés pour la dissolution.

Dissolvants.

L'*eau* est très souvent employée pour dissoudre les corps et notamment un grand nombre de sels; beaucoup d'autres y sont insolubles ou très peu solubles à froid ou à chaud. Cette propriété des corps ayant une grande importance au point de vue de leurs applications, a été étudiée avec soin : les *tables de solubilité* dressées par les chimistes font connaître la proportion qui peut être dissoute par une quantité d'eau déterminée aux différentes températures et doivent servir de guide pour l'emploi de ce dissolvant. On doit avoir soin d'employer de l'eau bien pure et, le plus ordinairement, de l'eau distillée soit dans des vases en verre, soit dans des alambics en cuivre étamé ou en platine, suivant les cas. Quelquefois il importe que l'eau soit exempte d'oxygène ou d'acide carbonique; elle doit alors être soumise à l'ébullition peu de temps avant son emploi et refroidie à l'abri de l'air.

Les *acides* servent presque constamment de dissolvants dans l'analyse minérale, notamment les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique.

Nous étudions ailleurs (page 391 et suivantes) le mode d'emploi et les caractères de pureté de ces réactifs. Nous pouvons donc nous borner ici à de très courtes indications générales.

L'*acide azotique* est parfois employé à l'état d'acide fumant AzO^3H, très concentré, et contenant de l'hypoazotide, beaucoup plus fréquemment à l'état d'acide incolore et plus ou moins dilué par de l'eau pure.

Dans le premier cas, on veut spécialement utiliser ses propriétés oxydantes, par exemple pour transformer le soufre des sulfures en acide sulfurique, l'arsenic en acide arsénique ou les protoxydes des métaux en peroxydes; dans le second cas, il peut servir de simple dissolvant, en vue de former des azotates, qui se prêtent mieux que d'autres sels à certains procédés de séparation ou de dosage; mais souvent aussi l'acide,

même assez étendu, manifeste encore, et surtout à chaud, sa faculté oxydante.

L'*acide chlorhydrique* possède, comme acide, une énergie supérieure à celle de l'acide azotique, sans être, comme lui, un agent d'oxydation; il est employé pour dissoudre des oxydes et des sels, pour attaquer des silicates, des sulfures, etc.

Il est très volatil et forme des chlorures qui sont eux-mêmes quelquefois assez volatils; sous l'action de la chaleur, ses vapeurs, en se dégageant, entraînent assez facilement des quantités appréciables de chlorures.

Lorsqu'il se trouve mêlé à des composés capables de céder une partie de leur oxygène, il met facilement en liberté du chlore, qui lui donne un autre mode d'action.

En présence de l'acide azotique, par exemple ou des autres oxacides, comme les acides arsénique, chromique, manganique, chlorique, etc., ou bien en présence de peroxydes comme le bioxyde de plomb, le bioxyde de manganèse, etc., il dégage du chlore.

Le mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique constitue l'*eau régale*, très souvent employée comme acide et oxydant ou chlorurant très énergique. Il se produit par ce mélange du peroxyde d'azote AzO^2, du chlore Cl, du chlorure de nitrosyle AzOCl et du chlorure d'azotyle AzO^2Cl.

L'*acide sulfurique* SO^4H^2 plus ou moins étendu est appliqué à la dissolution de certains métaux et de quelques oxydes, quelquefois à l'attaque des silicates ou des sulfures; il est plus énergique que l'acide chlorhydrique, surtout à une température un peu élevée à cause de sa fixité relative; aussi s'en sert-on pour expulser l'acide fluorhydrique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'acide acétique; il décompose aussi les borates et met l'acide borique en liberté à la température ordinaire.

L'*acide fluorhydrique* HFl est exclusivement employé dans l'analyse chimique à l'attaque des silicates, qui résistent aux autres acides. Il forme avec la silice un composé gazeux, le fluorure de silicium $SiFl^4$; en présence de l'eau, il se fait de l'acide hydrofluosilicique, que l'on peut éliminer complète-

ment en chauffant avec de l'acide sulfurique. De là son usage spécial pour l'attaque des silicates.

L'acide *sulfureux* SO^3H^2, l'acide *oxalique* $C^2O^4H^2$, l'acide *acétique* $C^2O^2H^4$, l'acide *tartrique* $C^4O^6H^6$, ne sont utilisés à la dissolution des corps que dans un petit nombre de circonstances sur lesquelles il serait prématuré de s'arrêter ici. Les deux premiers jouent ordinairement le rôle de réducteurs en présence des acides chlorhydrique et sulfurique.

Le *chlore*, le *brome*, l'*iode* sont au contraire des oxydants qui servent à dissoudre certains métaux (or, platine, cuivre, fer, etc.), à attaquer certains sulfures, à décomposer différentes substances organiques; on s'en sert aussi pour peroxyder un certain nombre de composés.

On emploie dans le même but l'*acide hypochloreux* ClOH, l'*acide hypochlorique* ClO^2H ou bien les *hypochlorites* ClOM et les *chlorates* ClO^3M avec addition d'acide chlorhydrique, d'acide acétique ou parfois d'acide azotique. On obtient avec ces derniers une action assez énergique pour faire passer par exemple le protoxyde de manganèse en dissolution à l'état de bioxyde insoluble.

L'*ammoniaque* AzH^4OH sert fréquemment comme dissolvant pour des oxydes métalliques et d'autres composés (oxydes de zinc, de cadmium, de cuivre, d'argent, chlorure d'argent, sulfure d'arsenic, etc.) (voir page 383).

Le *carbonate d'ammonium* $CO^3(AzH^4)^2$ et le *chlorure d'ammonium* AzH^4Cl agissent parfois de même; le *sulfure* $(AzH^4)^2S$ dissout le soufre et différents sulfures, qu'il permet ainsi de séparer d'autres sulfures insolubles.

Les solutions de *potasse* ou de *soude* caustique dissolvent aussi des oxydes (alumine, oxydes de chrome, de zinc, de plomb) et des sels métalliques (chromate de plomb, etc.); elles dissolvent également l'iode, le soufre et un certain nombre de sulfures (voir page 379). On les emploie souvent en même temps que le chlore, le brome ou l'iode pour déterminer une oxydation énergique sur une substance dissoute ou insoluble. Elles servent, ainsi que les *carbonates alcalins*, à dissoudre la silice, pour en vérifier la pureté.

Les *sulfures alcalins* sont des dissolvants pour le soufre et divers sulfures.

On pourrait encore citer un certain nombre de sels qui facilitent la dissolution de sels insolubles ou peu solubles dans l'eau en formant des composés complexes (*sels ammoniacaux*, *hyposulfites*, *chlorures*, *cyanures alcalins*, etc.) ou qui agissent comme oxydants (*perchlorures de fer*, *de cuivre*, *de mercure*, etc.).

Nous terminerons cette liste par l'indication de quelques dissolvants neutres : l'*alcool*, l'*éther*, le *chloroforme*, le *sulfure de carbone* (voir p. 457) servent à dissoudre un petit nombre de substances salines ou bien certains métalloïdes, brome, iode, soufre, etc., ainsi que les hydrocarbures, les résines, les substances grasses, etc.

Vases.

La matière et la forme des vases à employer pour la dissolution des corps doivent être choisies en raison de la nature des dissolvants ou, d'une façon plus générale, des liquides qu'ils pourront contenir et des opérations auxquelles on les destine.

Le platine peut être considéré, dans les conditions ordinaires des analyses, comme absolument inattaquable par l'eau et les dissolvants neutres, par les acides isolés et par les solutions alcalines. Mais il importe au plus haut point de n'y faire aucun mélange d'hydracides avec des acides oxydants, formant avec les premiers une sorte d'eau régale, qui attaquerait le platine. Il faut aussi veiller à ce qu'il ne puisse pas y avoir mise en liberté de chlore, de brome ou d'iode.

Si l'on a affaire à une dissolution d'alcalis caustiques ou de sulfures alcalins, on pourra employer le platine, mais à la condition de ne pas chauffer jusqu'à la fusion du résidu; car le platine serait certainement attaqué.

Lorsqu'une solution alcaline doit être évaporée et chauffée jusqu'à fusion, on peut le faire dans un vase en argent, mais cela n'est pas possible si la liqueur renferme des sulfures; on ne doit jamais employer l'argent avec les liqueurs acides,

Les vases en porcelaine et en verre sont plus ou moins sensiblement attaqués par l'eau, les acides et les solutions alcalines. Depuis longtemps, on a signalé ce fait; Boussingault notamment a appelé l'attention sur les inconvénients qui peuvent en résulter dans les analyses.

Emmerling (1) et Frésénius (2) ont étudié la question avec soin et, à la suite d'une série d'expériences, sont arrivés aux conclusions suivantes :

Des ballons en verre de Bohême, dans lesquels on entretient longtemps en ébullition ou dans lesquels on évapore de l'eau distillée, lui cèdent une quantité appréciable de potasse, de soude, de chaux et de silice, composant des silicates solubles; l'attaque n'est pas plus forte, elle paraît même être moindre avec des acides dilués (azotique, chlorhydrique ou sulfurique); elle est un peu augmentée avec une dissolution de sel ammoniac et devient très importante avec une solution d'alcali caustique ou carbonaté.

Des capsules en porcelaine dans lesquelles on fait des expériences analogues, cèdent une quantité de matière presque insignifiante à l'eau pure, davantage à l'eau chargée de sel ammoniac et d'alcalis, tout en restant bien moins attaquables par ces derniers que le verre; l'attaque par les acides est au contraire plus grande pour la porcelaine que pour le verre.

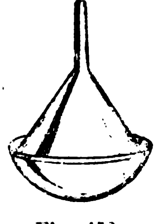
Les chiffres suivants peuvent donner une idée de la quantité de matière enlevée aux vases; dans des expériences comparatives sur le verre de Bohême et la porcelaine de Berlin, Frésénius a trouvé les poids ci-dessous, rapportés à 1 litre de liquide :

	VERRE	PORCELAINE
	—	—
Eau distillée	$0^{gr},0140$	$0^{gr},0005$
Eau distillée avec 1/10 d'acide chlorhydrique.	0 ,0000	0 ,0050
— avec 1/10 de sel ammoniac.	0 ,0397	0 ,0393
— avec 1/10 de carbonate de sodium cristallisé	0 ,4500	0 ,0243

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, CL, 257.
(2) *Traité d'analyse quantitative*, p. 950.

Les ballons ou fioles en verre dur conviennent bien pour la dissolution par les acides, tant à cause de leur substance qu'à cause de leur forme, qui expose moins que celle des capsules de porcelaine à des pertes par projection ou par volatilisation.

Il faut, en effet, le plus souvent, chauffer la matière pulvérisée avec la liqueur acide. En employant des vases ouverts, comme les capsules, il y a danger de projection, soit à cause des bulles de gaz qui, en se dégageant, peuvent entraîner des gouttelettes liquides, soit à cause des soubresauts qui peuvent se produire, quand le liquide s'est concentré par évaporation ou quand il contient un dépôt insoluble.


Fig. 152.

On atténue ces causes de perte en opérant l'attaque dans une fiole, dont on incline le col ou sur l'ouverture de laquelle on place un entonnoir.

Si l'on fait usage d'une capsule, au lieu de la chauffer à feu nu, il est préférable d'employer le bain de sable ou le bain-marie et de la recouvrir d'un entonnoir retourné, dont les bords entrent dans la capsule (fig. 152).

Si l'acide est volatil, ainsi que certains produits de l'attaque (ce qui arrive assez souvent avec l'acide chlorhydrique), on peut adapter au col du ballon un tube de verre recourbé, qui se rend dans un petit flacon renfermant un peu d'eau et portant un tube de dégagement, qu'on fait aboutir dans une cheminée. Les produits volatils se condensent dans le flacon et peuvent être réunis à la dissolution; en même temps, le laboratoire est débarrassé des vapeurs acides.


Fig. 153.

Lorsqu'on veut éviter l'action oxydante de l'air pendant la dissolution, on ferme le col du ballon avec un bouchon à deux tubulures, dont l'une sert à amener un courant de gaz carbonique et dont l'autre donne issue aux produits gazeux (fig. 153); quelquefois on peut se borner à ajouter dans le ballon une très petite quantité de carbonate, afin de chasser l'air par l'anhydride carbonique dégagé.

On a parfois besoin d'opérer sous pression pour dissoudre par les acides des substances résistant à leur action dans les conditions ordinaires. On y parvient en se servant de vases fermés et notamment de tubes en verre épais, scellés à la lampe et qu'on chauffe dans un bain d'huile vers 200 degrés par exemple. Cette disposition permet d'éviter en même temps l'action de l'air. On en trouvera une application, dans le cas des silicates naturels.

II. Dissolution après désagrégation.

Un assez grand nombre de composés qui résistent à l'action directe des dissolvants et notamment des acides, peuvent être rendus attaquables par ces agents au moyen d'une opération préalable, qui a pour effet de déterminer une transformation chimique et à laquelle on donne le nom de *désagrégation*.

Quelquefois il suffit de l'action d'un autre corps dissous; mais, dans un plus grand nombre de cas, on doit faire intervenir une température élevée avec des réactifs de la voie sèche.

Action des dissolutions à chaud ou à froid. — Les sulfates alcalino-terreux, insolubles ou presque insolubles dans les acides, nous fournissent de très bons exemples de la transformation par une opération de voie humide des composés insolubles en composés facilement attaquables par les acides.

Les sulfates de baryum, de strontium ou de calcium, réduits en poudre très fine et soumis à une ébullition prolongée avec une solution de carbonate alcalin, peuvent être entièrement convertis en carbonates des mêmes bases et en sulfate alcalin; après séparation de celui-ci, qui est bien soluble dans l'eau, on n'a plus que des carbonates alcalino-terreux, faciles à dissoudre dans un acide même dilué.

Nous reviendrons, à l'occasion des sulfates, sur cette opération fréquemment employée et connue sous le nom de *procédé Dulong*.

On peut opérer de la même façon la transformation du sulfate de plomb en carbonate ou celle du sulfate mercureux en oxyde mercurique et mercure métallique, produits de la décomposition du carbonate mercureux.

Les sulfates de strontium et de calcium se convertissent aussi en carbonates par digestion un peu prolongée avec une solution de carbonate d'ammonium. C'est un exemple de transformation effectuée à la température ordinaire.

D'une manière analogue, par digestion à froid ou à chaud avec du sulfure d'ammonium ou avec des sulfures alcalins, certains oxydes métalliques peuvent être convertis en sulfures plus facilement attaquables aux acides.

Mais plus fréquemment c'est à des procédés de voie sèche que l'on a recours pour préparer la dissolution dans les acides des substances qui y étaient primitivement insolubles. Quelquefois il suffit de l'action de la chaleur; bien plus souvent on doit faire agir en même temps des réactifs capables de modifier profondément la composition des matières qu'on y expose.

Calcination. — Les argiles, par exemple, qui résistent à l'action des acides, se modifient par l'action modérée de la chaleur, perdent leur eau de combinaison et deviennent plus facilement attaquables; après calcination au rouge sombre, il en est qui peuvent être attaquées entièrement par l'acide sulfurique un peu étendu et ne laissent comme résidu que de la silice. Il en est de même de quelques autres silicates hydratés.

Réactifs gazeux. — D'autres substances, comme certains oxydes de fer, s'attaquent très difficilement par les acides les plus énergiques; mais si on les soumet à l'action préalable de l'hydrogène au rouge, ils se réduisent à l'état de métal, très facilement dissous par les acides (Rivot). De même, l'oxyde d'étain naturel, insoluble dans les acides, est ramené, par une calcination dans l'hydrogène, à l'état de métal aisément soluble; et ainsi de quelques autres.

Dans plusieurs circonstances, on peut, par l'action d'un cou-

rant d'hydrogène sulfuré au rouge sombre, transformer divers composés métalliques, oxydes d'étain, d'antimoine, de tungstène, de fer, sulfate de plomb, chlorure d'argent, en sulfures, qui se prêtent beaucoup mieux à l'attaque par certains réactifs (A. Carnot).

On peut aussi se servir de l'acide chlorhydrique gazeux pour préparer ou plutôt même pour effectuer l'attaque de quelques oxydes métalliques à côté de certains autres qui demeurent inattaqués (H. Deville, Boussingault).

On emploie l'acide fluorhydrique gazeux pour désagréger les silicates, réduits en poudre fine et placés dans une nacelle et un tube de platine (H. Deville, Kühlmann).

Réactifs solides. — Les silicates peuvent être rendus attaquables aux acides, si on les mélange très intimement avec une base infusible, comme la chaux, ou avec le carbonate de calcium, et qu'on les calcine à température très élevée, même sans produire aucune fusion. La base agit par simple contact, pourvu que les deux matières aient été parfaitement porphyrisées et mélangées ensemble par une longue trituration (Rivot).

On peut aussi produire une transformation partielle en mêlant le silicate en poudre très fine avec du carbonate de calcium et du sel ammoniac et chauffant au rouge. Si l'on reprend ensuite par l'eau, on dissout à l'état de chlorures les alcalis qui entrent dans la composition du silicate (Lawrence Smith).

Fusion. — Le plus ordinairement, c'est par fusion avec des réactifs appropriés qu'on produit les transformations nécessaires à l'attaque des substances insolubles.

Les réactifs ordinairement usités sont : les carbonates alcalins, les alcalis caustiques, les bases alcalino-terreuses ou leurs carbonates, les oxydes, carbonates ou nitrates de plomb et de bismuth, les fluorures ou les bisulfates alcalins.

Les *carbonates alcalins* sont souvent employés à la désagrégation par voie de fusion des substances insolubles ; on en

trouvera par la suite un grand nombre d'exemples; nous en choisirons seulement deux ici, comme présentant des types différents, celui des sulfates insolubles et celui des silicates inattaquables aux acides.

Les sulfates de baryum, de strontium, de calcium (page 633), sont entièrement transformés en carbonates, lorsqu'on les fond dans un creuset de platine avec quatre fois leur poids de carbonate de sodium ou de carbonate de potassium ou d'un mélange de ces deux carbonates réunis, dont la fusion se produit à une température moins élevée. La matière fondue se compose de sulfates alcalins et de carbonates alcalino-terreux, que l'on sépare en reprenant à chaud par de l'eau ou par une solution de carbonate alcalin; les sulfates solubles passent entièrement dans le liquide, tandis que la partie insoluble dans l'eau renferme la totalité des bases alcalino-terreuses à l'état de carbonates, qu'il est facile de dissoudre à part au moyen d'un acide étendu.

En opérant de même avec le sulfate de plomb, on obtient de l'oxyde de plomb comme résidu insoluble.

Avec les sous-sulfates de fer insolubles aux acides, on obtient, après reprise par l'eau, de l'hydrate de peroxyde de fer, facile à dissoudre.

On peut également employer les carbonates alcalins, soit seuls, soit avec addition de silice, pour la désagrégation de fluorures primitivement inattaquables par les acides.

La désagrégation des silicates se fait très fréquemment par un procédé analogue, c'est-à-dire en les réduisant en poudre très fine, mélangeant avec 3 ou 4 parties de carbonate de sodium et chauffant progressivement jusqu'à fusion complète et tranquille. On forme ainsi un silicate à plusieurs bases, ne contenant qu'une assez faible proportion de silice et que les acides pourront facilement attaquer. On le retire du creuset après un refroidissement brusque et on le traite par de l'eau et de l'acide (ordinairement l'acide chlorhydrique) ajouté peu à peu; il y a effervescence vive, dissolution rapide du carbo-

nate en excès et attaque du silicate, que l'on rend complète avec l'aide de la chaleur.

Dans certains cas, on trouve avantage à remplacer le carbonate alcalin par la *potasse* ou par la *soude caustique* (page 628), soit pour l'attaque des silicates, soit plutôt pour celle d'autres substances qui résistent aux carbonates, comme les fers chromés, etc. Après avoir fait fondre l'alcali dans un creuset d'argent, pour chasser l'excès d'eau contenue, on laisse refroidir et on ajoute la matière en poudre très fine. On chauffe un peu au-dessus du rouge sombre, mais avec précaution pour ne pas endommager le creuset et en remuant de temps en temps avec une spatule d'argent. Lorsque l'attaque paraît terminée, on retire le creuset et on attend qu'il soit bien froid avant d'y mettre de l'eau.

La fusion avec les alcalis caustiques produit une action oxydante que, dans certains cas, on cherche encore à augmenter par l'addition de *nitre*, de *chlorate de potassium* ou même de *peroxyde de sodium* (page 601); on arrive ainsi, par exemple, à faire passer la totalité du chrome ou du manganèse à l'état de chromate ou de manganate alcalin soluble et on reprend alors par l'eau pure ou légèrement alcaline.

D'autres fois on doit, avant tout, séparer la silice et on traite la matière fondue et refroidie par l'acide chlorhydrique très dilué.

La dissolution se fait rapidement à cause de la quantité d'alcali en excès.

On doit toujours craindre que le creuset ait été un peu attaqué et conduire l'analyse de manière à éliminer l'argent. On ne pourrait pas employer le platine, qui serait très fortement attaqué par les alcalis caustiques.

On emploie souvent la *chaux* ou le *carbonate de calcium* au lieu des carbonates alcalins pour la désagrégation des silicates, notamment de ceux qui peuvent renfermer des alcalis, que les précédents réactifs ne permettraient pas de rechercher. Nous

avons déjà vu (page 590) que, sans fusion, on pouvait arriver, avec un suffisant excès de la base alcalino-terreuse, à rendre les silicates attaquables. Lorsqu'on veut produire la fusion, il faut, au contraire, comme l'a enseigné H. Deville, éviter un excès de réactif et n'en prendre que la quantité strictement nécessaire pour faire un silicate attaquable, c'est-à-dire contenant, en général, de 40 à 45 p. 100 de silice. Suivant que les proportions de silice et d'alumine sont supposées plus ou moins grandes dans la matière à traiter, il convient de prendre, pour 1 partie de cette matière, depuis $0^p,80$ jusqu'à $0^p,40$ ou même $0^p,30$ de carbonate de calcium pur. Le mélange, rendu très intime par porphyrisation et trituration dans le mortier d'agate, est versé dans un très petit creuset de platine et chauffé dans un appareil spécial, à une température très élevée, qu'on n'obtient pas avec les fours ordinaires. Quand la fusion a été bien complète, on laisse refroidir, on casse le culot, on le réduit en gros sable concassé et on attaque par l'acide azotique. Contrairement aux cas précédents, cet acide convient mieux ici que l'acide chlorhydrique, soit pour l'évaporation à sec et le dosage de la silice, soit pour la séparation ultérieure des bases.

Le carbonate de calcium pourrait être remplacé par le *carbonate de baryum* ou encore par l'*hydrate de baryte* (voir p. 386); mais, avec ce dernier réactif, on risque d'attaquer le platine à la température de fusion et l'on doit plutôt se servir d'un creuset d'argent. On y met jusqu'à 4 à 5 parties d'hydrate de baryte desséché pour 1 partie de silicate, afin de rendre la fusion plus facile; on peut d'ailleurs s'arrêter à une simple agglomération, si les matières sont en poudre très fine et en mélange parfaitement intime, comme nous l'avons déjà indiqué pour la chaux et le carbonate de calcium.

L'emploi du gypse ou du *sulfate de calcium* pur a été conseillé pour la désagrégation du fer chromé.

Enfin, les *bisulfates d'ammonium*, de *potassium* ou de *sodium* offrent encore un moyen de désagrégation pour les ma-

tières qui résistent à l'action des acides. On y a quelquefois recours pour les silicates et, plus souvent, pour d'autres substances minérales, très difficilement attaquables, comme les fers chromés, les fers titanés, les composés du tantale, etc.

Les bisulfates agissent à la température du rouge sombre ou du rouge vif, un peu à la manière des acides.

On emploie depuis 5 jusqu'à 10 et 12 parties de *bisulfate d'ammonium* pour 1 partie de la substance, qui doit être parfaitement porphyrisée ; on mélange dans un creuset de platine, on ajoute quelquefois un peu d'acide sulfurique, afin de commencer plus tôt l'attaque, et on chauffe lentement, de façon à n'avoir pas un trop abondant dégagement de vapeurs ; on maintient longtemps au rouge sombre et on s'arrête, avant que les fumées blanches d'acide sulfurique aient disparu. On laisse refroidir et on traite par l'eau, qui désagrége la matière. S'il y a un résidu inattaqué, on renouvelle la même opération.

Le *bisulfate de potassium* ou de *sodium* (page 628) est employé, lorsque celui d'ammonium ne suffit pas à l'attaque. On chauffe de la même façon le mélange dans un creuset de platine jusqu'au rouge vif et, après refroidissement, on traite par l'eau ou par l'acide chlorhydrique pour dissoudre les oxydes métalliques et les sulfates.

L'emploi du bisulfate d'ammonium (voir page 414) présente cet avantage sur celui de toutes les bases fixes, qu'il permet, dans l'attaque des silicates, de distinguer le quartz de la silice combinée à l'état de silicates. Ils restent ensemble dans le résidu insoluble ; mais la silice peut être seule enlevée au moyen d'une liqueur alcaline un peu étendue, tandis que le quartz est inattaqué.

La désagrégation des silicates peut s'effectuer par fusion avec les composés facilement fusibles du plomb et du bismuth.

On a proposé l'emploi de l'*oxyde de plomb* préparé pur, de la *litharge*, du *minium*, du *carbonate* et du *nitrate de plomb ;* on emploie avec avantage le *sous-nitrate de bismuth.*

Le but de l'opération est toujours de former un silicate à plusieurs bases, attaquable par les acides; la fusion se fait ici sans difficulté dans un creuset ou dans une capsule plate de platine, mais on doit avoir grand soin d'éviter absolument les matières ou les gaz réducteurs, qui donneraient lieu à la production de métal, ayant pour effet de percer ou d'endommager le creuset de platine. Le mieux est d'opérer dans le moufle. Lorsque la fusion est complète et tranquille, il faut refroidir brusquement le creuset par immersion de la moitié inférieure dans l'eau froide, ou la capsule en la posant aussitôt sur une surface froide et mouillée, afin de pouvoir détacher le culot et le pulvériser; car, sans cette précaution, l'attaque par les acides serait extrêmement lente.

On se sert pour l'attaque d'acide azotique concentré dans le cas des composés plombeux et d'acide chlorhydrique dans celui de l'oxyde de bismuth.

L'attaque des silicates peut avoir lieu par fusion avec des réactifs capables d'éliminer la silice, comme le fait l'acide fluorhydrique.

Ces réactifs sont le *fluorure d'ammonium* (page 412) ou les *fluorures alcalins*. Le premier peut seul être employé pour une analyse dans laquelle on doit chercher les alcalis; encore faut-il s'être assuré que le réactif en est absolument exempt. On le mêle à sec avec le silicate porphyrisé et l'on humecte d'eau, puis on élève graduellement la température jusqu'au rouge; lorsqu'il ne se dégage plus de vapeurs, on traite par l'acide sulfurique et on chauffe de nouveau jusqu'à cessation des vapeurs (H. Rose).

Si l'on n'a pas à chercher d'alcalis, on peut se servir du *fluorhydrate de fluorure de potassium* (page 428) et porter jusqu'à fusion (Marignac), ou bien employer le *fluorure de sodium*, qu'on additionne de bisulfate de sodium ou de potassium en excès, et chauffer jusqu'à fusion tranquille (Clarke). On redissout ensuite par l'eau ou par l'acide chlorhydrique.

---

§ 29.

ÉVAPORATION, DISTILLATION

ÉVAPORATION

L'évaporation peut avoir pour but une simple concentration des liquides ou l'expulsion complète de l'eau et des substances facilement volatiles.

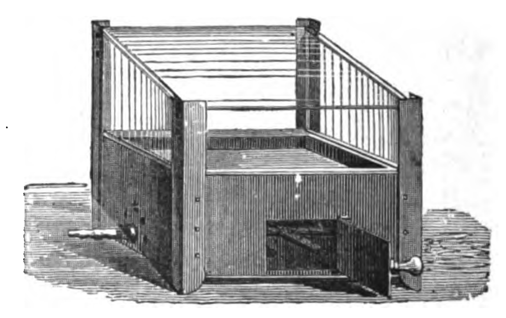
Dans l'un et l'autre cas, il faut avoir égard aux observations faites plus haut sur les chances d'attaque des vases par les liquides à évaporer. Lorsqu'on a un volume un peu considérable de liquide, on est obligé d'employer de grandes fioles en verre ou de grandes capsules de porcelaine; les unes et les autres conviennent assez bien pour des liqueurs acides, beaucoup moins bien pour des liqueurs ammoniacales; la porcelaine et surtout le verre doivent être évités pour des solutions alcalines, qui ont sur eux et particulièrement sur le verre une action très notable. Dès que le volume des liqueurs est suffisamment réduit, il est prudent de continuer l'évaporation dans une capsule de platine, où l'on versera par portions le liquide contenu dans la fiole ou la capsule de porcelaine. Cette recommandation s'applique surtout au cas où le liquide devra être évaporé jusqu'à sec et où, par conséquent, étant très chargé de sel acide ou basique, il risquerait davantage d'attaquer la substance silicatée du vase.

La forme des vases a aussi son importance; les capsules ayant une plus large surface en contact avec l'air permettent une évaporation plus rapide, mais aussi elles exposent davantage à des pertes par projection, lorsqu'il se dégage des bulles de gaz ou de vapeur. Les fioles font retomber dans le liquide les gouttelettes projetées; les pertes y sont donc moins à

craindre ; elles évitent en grande partie l'accès de l'air et peuvent même recevoir un courant d'hydrogène ou de gaz carbonique, s'il est nécessaire que l'évaporation se fasse tout à fait à l'abri de l'air.

On chauffe les vases qui contiennent le liquide, mais qui n'en doivent pas être entièrement remplis, soit sur une lampe ou un fourneau à gaz, soit sur un bain de sable, soit au bain-marie.

Lorsqu'on chauffe le liquide dans une fiole au moyen d'un appareil à gaz, il est bon de la protéger au moyen d'une toile métallique ou, mieux encore, de faire usage d'une plaque de tôle mince sur laquelle on la pose soit directement, soit avec interposition d'une toile métallique ; on est ainsi beaucoup moins exposé à la rupture de la fiole. Quand on se sert d'une capsule de porcelaine ou de platine, on peut la faire reposer directement sur la couronne supérieure de l'appareil à gaz ou sur un triangle, à une hauteur suffisante au-dessus de la flamme ; il faut avoir soin de la préserver des poussières qui pourraient tomber dedans pendant l'évaporation et, pour cela, la recouvrir d'une plaque de verre supportée par deux ou trois baguettes de verre croisées au-dessus de la capsule.


Fig. 154.

Le bain de sable sous cage vitrée, chauffé au bois, à la houille ou au gaz, avec renouvellement facile de l'air dans la cage, est fort commode pour les évaporations ; il faut seulement avoir soin de n'y chauffer en même temps que des liqueurs acides ou que des liqueurs basiques, qui ne puissent pas avoir d'influence les unes sur les autres.

Le petit bain de sable de Schlœsing (fig. 154), chauffé au gaz, recouvert d'une vitre et adossé à une cheminée de tirage, est aussi d'un emploi très commode.

Le bain-marie doit être spécialement employé pour les évaporations, où il importe de ne pas dépasser la température de 100° donnée par l'eau bouillante ; on a grand avantage à se servir des appareils disposés pour s'alimenter spontanément et réaliser un niveau de l'eau constant (fig. 155), parce qu'on peut les laisser fonctionner longtemps sans surveillance. Ils conviennent, par exemple, parfaitement pour l'évaporation qui suit l'attaque d'un silicate et pour laquelle il faut maintenir pendant plusieurs heures une température très voisine de 100°, afin de rendre la silice insoluble.

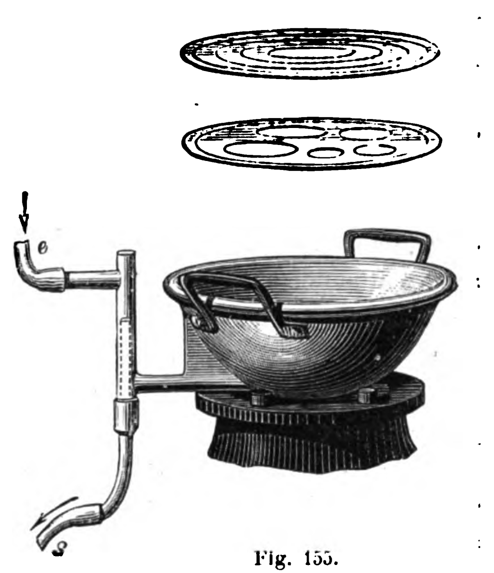
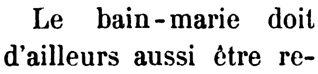


Fig. 155.



Le bain-marie doit d'ailleurs aussi être recommandé chaque fois que le liquide à évaporer contient un précipité ; au bain de sable ou à feu nu, il se produit souvent, entre les parois du vase et le précipité, des bulles de vapeur qui déterminent des soubresauts et des projections ; on les évite assez bien avec le bain-marie.

Les projections sont également à craindre, lorsqu'on évapore à siccité un liquide qui dépose des croûtes cristallines, capables d'emprisonner un peu d'eau et de donner lieu à de petites explosions ou décrépitations. Dans ce cas, il importe de surveiller de près la capsule et d'écraser les croûtes solides avec une baguette de verre ou une spatule de platine.

Plusieurs sels, notamment des sels alcalins et ammoniacaux, ont la propriété de *grimper* le long des parois des vases pendant l'évaporation et passent même par-dessus les bords en occasionnant des pertes. Pour éviter cet inconvénient, on graisse très légèrement de suif la paroi interne de la capsule

un peu au-dessous du bord. On peut y arriver aussi avec un creuset ou une capsule de platine, en plaçant la lampe à gaz à une assez grande distance pour répartir également la chaleur sur les parois et protégeant le fond par une lame ou un couvercle de platine, de manière à chauffer plus rapidement les bords que le fond du vase (1).

Souvent l'évaporation à siccité a seulement pour but de se débarrasser de l'eau ou bien des acides volatils, de l'ammoniaque ou des sels ammoniacaux contenus dans la dissolution. L'opération une fois terminée, on doit reprendre la matière desséchée par un nouveau réactif, solide ou liquide. Il faut alors s'attacher à ne pas dépasser et cependant à atteindre la température où l'on est sûr de pouvoir rendre complète la volatilisation que l'on cherche; il pourrait y avoir des inconvénients plus ou moins graves à aller au delà, soit à cause des pertes de matière, soit à cause des réactions qui pourraient se produire entre les substances desséchées, soit parce que la calcination pourrait modifier les propriétés de ces substances.

Les mêmes précautions doivent évidemment être prises, quand on se propose de peser le résidu de l'évaporation. Il faut, dans ce cas, arriver à terminer l'évaporation dans un vase (capsule ou creuset) assez petit pour être porté sur la balance; on doit donc y faire passer, en une ou plusieurs fois, tout le liquide contenu dans d'autres vases, en ayant soin de laver ceux-ci avec un peu d'eau de la façon la plus complète. On achève l'évaporation jusqu'à sec et on chauffe à la température convenable pour chaque cas; puis on laisse refroidir dans un dessiccateur et on pèse. Il est prudent de chauffer de nouveau pendant un temps suffisant et à la température convenable pour expulser les matières volatiles, au cas où il en serait resté, et de peser de nouveau. On ne s'arrête au résultat trouvé que lorsque les deux dernières pesées ont été bien concordantes.

(1) Frésénius, *Anal. chim. quantit.*, p. 68.

DISTILLATION

La distillation des liquides, qui est très usitée dans la préparation des réactifs et dans les expériences de chimie organique, est au contraire assez rarement employée dans l'analyse

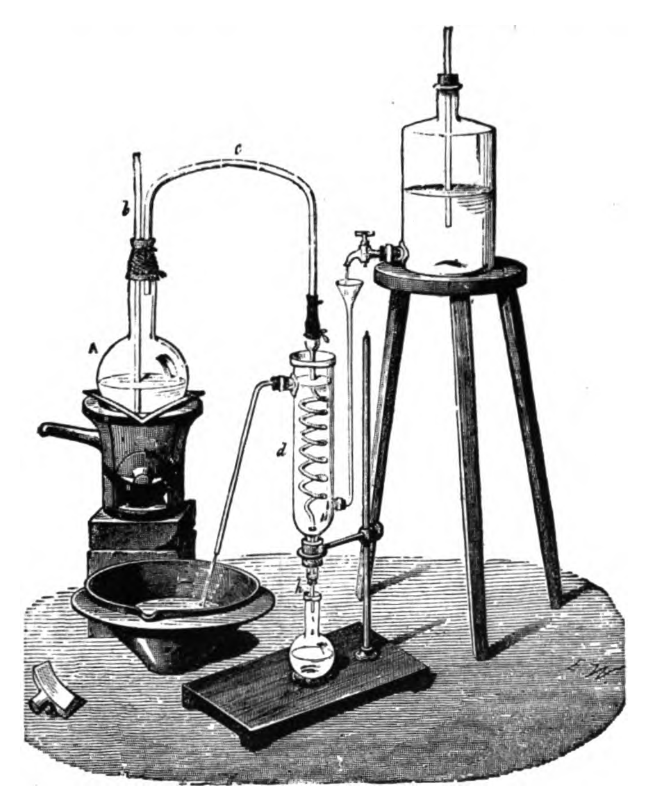


Fig. 156.

minérale proprement dite ; il n'y a, en effet, qu'un petit nombre de substances minérales que l'on puisse extraire de leurs dissolutions aqueuses par ce procédé. Nous pouvons citer les acides volatils, par exemple, l'acide azotique, après déplacement par un acide plus fort et plus fixe, comme l'acide sulfurique, et l'ammoniaque, après sa mise en liberté par une base telle qu'un alcali, la chaux ou la magnésie.

On se sert en général pour les acides d'un appareil distillatoire composé d'une cornue de verre et d'un ballon à long col, dans lequel pénètre le col de la cornue. Le ballon est en partie immergé dans l'eau froide et recouvert d'un linge mouillé pour faciliter la condensation des vapeurs acides. La

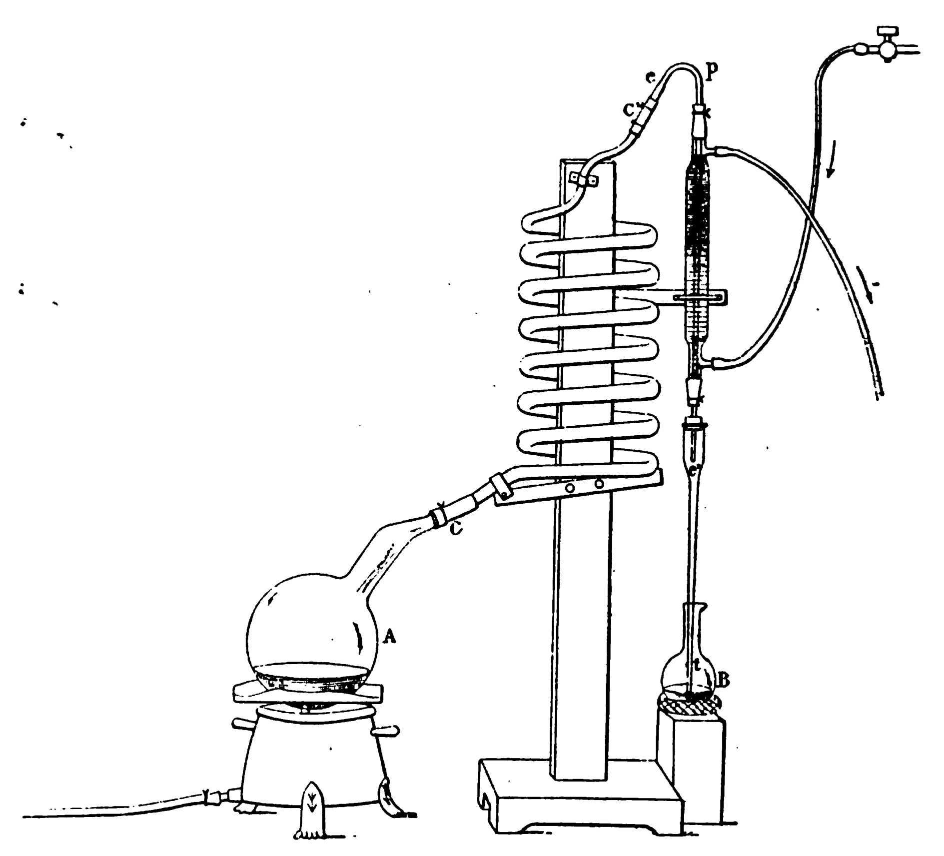


Fig. 157.

cornue peut d'ailleurs être remplacée par un ballon avec bouchon de caoutchouc et tube de dégagement coudé et incliné, entouré d'un réfrigérant qui conduit les produits de la condensation dans un ballon ou un flacon.

Pour l'ammoniaque, on emploie un appareil en verre (fig. 156) composé d'un ballon A avec tube de dégagement *c* et

serpentin de verre *d* entouré d'eau froide, lorsqu'on se propose seulement de dégager la base volatile de ses combinaisons, par ébullition avec une base fixe, et de la concentrer dans un volume d'eau moins considérable, un tiers environ du liquide primitif (Boussingault); on réussit à la concentrer beaucoup plus en faisant usage d'un serpentin ascendant en verre, relié par un petit tube de caoutchouc *c* au ballon dans lequel se fait l'ébullition du liquide et le dégagement de l'ammoniaque (fig. 157); l'extrémité supérieure du serpentin est en communication avec un tube métallique P entouré d'eau froide (Schlœsing). Le serpentin de verre ascendant peut être lui-même remplacé par un serpentin métallique (Aubin). L'ammoniaque franchit avec un peu de vapeur aqueuse toute la longueur du serpentin ascendant, refroidi par le contact de l'air, tandis que la majeure partie de la vapeur d'eau se condense et retombe dans le ballon; on peut donc ainsi recueillir et doser l'ammoniaque. Ce mode de distillation est très avantageux au point de vue des dosages, lorsqu'il s'agit d'eau renfermant de très faibles quantités de sels ammoniacaux.

---

§ 30.

PRÉCIPITATION, DÉCANTATION, FILTRATION
ET LAVAGE DES PRÉCIPITÉS

PRÉCIPITATION

La précipitation est une des opérations les plus fréquemment usitées dans l'analyse chimique; elle a pour but de faire passer à l'état solide une substance plus ou moins simple ou

complexe et de l'isoler ainsi des autres substances, qui restent en dissolution. Le corps solide, qu'on nomme un *précipité*, peut être visiblement cristallin ou bien pulvérulent (en apparence du moins, car à la loupe ou au microscope on reconnaît très souvent son état cristallin); il peut aussi être floconneux ou gélatineux ou, parfois encore, caillebotté.

Il se forme et se dépose plus ou moins rapidement suivant sa nature et sa quantité, le milieu où il se trouve, la température du liquide ou l'agitation qu'on lui imprime.

Le précipité peut être complètement insoluble dans le liquide où il se produit, ou du moins tellement peu soluble, qu'on n'ait pas à tenir compte de la quantité, qui pourrait rester en dissolution dans les conditions ordinaires; on peut alors étendre de beaucoup d'eau le liquide au sein duquel il se forme, et le laver abondamment, afin de le bien purifier des sels étrangers que contenait la liqueur primitive et dont il devait naturellement se trouver imprégné. On est seulement limité par la difficulté que l'on pourrait avoir, dans la suite, à rechercher telle ou telle autre substance dans cette grande masse de liquide.

Mais, dans un grand nombre de cas, on ne peut pas compter sur l'insolubilité complète du précipité; il est seulement peu soluble, et alors l'emploi d'une quantité de liquide considérable donnerait lieu à des pertes notables, soit au moment de la précipitation, soit pendant les lavages.

On doit, en conséquence, éviter d'étendre beaucoup les liqueurs et en réduire le volume par évaporation, si elles sont trop étendues, avant d'opérer la précipitation. Quant au lavage, il doit toujours être fait avec soin, de manière à enlever toutes les substances solubles adhérentes; mais on peut arriver à ce résultat en ménageant la quantité de liquide à employer, soit que l'on procède par décantations répétées avec peu de liquide chaque fois, soit qu'on lave le précipité sur un filtre en faisant couler l'eau d'une fiole à jet ou d'une pipette sur les différents points du filtre, comme nous le verrons tout à l'heure.

On a souvent le choix entre plusieurs réactifs pour opérer la précipitation d'une substance déterminée. La préférence à accorder à l'un d'entre eux est déterminée par différentes considérations, notamment par le plus ou moins d'exactitude que l'on peut espérer de son emploi dans le dosage de la substance elle-même et, d'autre part, en tenant compte du plus ou moins de difficultés que sa présence peut introduire dans la suite de l'analyse.

Nous ne pouvons pas insister ici sur ce dernier point de vue, qui doit être, dans chaque cas particulier, l'objet d'un examen spécial; mais nous croyons devoir signaler, d'une façon générale, l'avantage des réactifs facilement volatilisables ou décomposables, tels que les acides azotique, chlorhydrique, acétique, l'ammoniaque, le sel ammoniac, le chlore, l'eau oxygénée, l'alcool, etc. Il est facile de s'en débarrasser, si cela devient nécessaire au cours des opérations, et, dans tous les cas, s'il en reste une petite quantité qui imprègne les précipités, on la fait disparaître soit par la dessiccation, soit par la calcination. Les réactifs alcalins ne présentent pas le même avantage et nécessitent, en général, un lavage beaucoup plus soigné de tous les précipités produits au sein des liquides où ils ont été ajoutés. D'autres réactifs, tels que les phosphates, arséniates, chromates, ou les sels alcalino-terreux, terreux ou métalliques, nécessitent ordinairement une opération spéciale pour éliminer l'excès du réactif avant de poursuivre l'analyse.

Au point de vue de l'exactitude du dosage, on doit généralement donner la préférence au réactif qui fournit le composé le plus insoluble, s'il ne rend pas la suite de l'analyse plus difficile. On observera que le degré de solubilité peut être modifié soit par la température du liquide où s'opère la précipitation, soit par la présence de substances étrangères dissoutes, ammoniaque, sel ammoniac, alcool, etc. Il faut éviter celles qui augmentent la solubilité; il y a quelquefois lieu d'introduire celles qui la diminuent, en se guidant sur les propriétés du composé que l'on cherche à précipiter.

Il faut un temps plus ou moins long pour qu'une précipita-

tion puisse être considérée comme achevée. Quelquefois il suffit d'une demi-heure, d'un quart d'heure ou même de quelques minutes; mais, dans bien des cas, il faut plusieurs heures et parfois même des jours entiers. On est instruit sur ce point par l'expérience personnelle ou par les indications données dans les ouvrages; lorsqu'elles font défaut dans un cas particulier, il est bon de s'assurer si la précipitation est complète, en décantant une partie de la liqueur bien limpide dans un autre vase et observant si, au bout d'un temps suffisant, il ne s'est fait aucun nouveau dépôt; on est parfois obligé de répéter plusieurs fois cet essai, lorsqu'il se produit un précipité dans la liqueur décantée ou filtrée.

Dans le plus grand nombre des cas, il y a avantage à n'employer que la quantité de réactif nécessaire ou du moins à n'en mettre qu'un faible excédent. Ce n'est pas seulement pour éviter une dépense inutile; mais la présence d'un grand excès de réactif, obligeant à faire des lavages plus prolongés et à employer plus de liquide, expose par conséquent à des pertes plus grandes pour la substance même que l'on veut doser et rend la suite des opérations plus longue et plus difficile.

Il importe cependant d'être bien certain que l'on a employé assez du réactif précipitant pour ne laisser en dissolution aucune partie de la substance cherchée. Pour le vérifier, on attend que la liqueur se soit bien éclaircie par le dépôt du précipité, puis on ajoute à nouveau une petite quantité du même réactif dans la liqueur même, si la précipitation peut se produire aussitôt et être visible; sinon, on prélève une partie de la liqueur claire soit au moyen d'une pipette, soit par décantation ou même par filtration, et on y verse quelque peu du réactif, en chauffant s'il y a lieu, afin de voir s'il se fait un précipité nouveau.

Dans certains cas, l'addition du réactif précipitant doit être faite à chaud ou la liqueur portée à l'ébullition, et cependant le précipité ne doit être recueilli qu'à froid, à cause de la différence de solubilité à chaud et à froid (Ex : sulfate de baryum, vanadate de baryum, vanadate de manganèse, chlo-

rure de plomb, chlorure d'argent). Il peut alors y avoir avantage à refroidir rapidement les liqueurs, soit pour empêcher une oxydation lente au contact de l'air, soit pour éviter que le dépôt cristallin s'attache aux parois de la fiole, soit enfin pour troubler la cristallisation et obtenir un précipité grenu facile à laver, au lieu de cristaux plus volumineux, qui pourraient emprisonner une certaine quantité d'eau-mère. On y arrive en plongeant brusquement dans une terrine d'eau froide le ballon qui contient le liquide en expérience.

Lorsque la précipitation a été effectuée, soit à froid, soit à chaud, il convient, en général, de laisser le liquide en repos jusqu'à ce qu'il se soit éclairci et que le précipité se soit déposé au fond du vase. Cela exige un temps plus ou moins long, suivant la densité, la finesse et les qualités physiques du précipité; très souvent il faut plusieurs heures et quelquefois plus d'un jour. On facilite parfois le dépôt, en secouant la fiole un peu vivement, d'autres fois en ajoutant un sel, tel que l'azotate ou le chlorure d'ammonium (par exemple pour le dépôt du sulfure de zinc, de l'argile, etc.).

La séparation du précipité et du liquide peut alors se faire par décantation ou par filtration, et le plus ordinairement par un procédé qui réunit à la fois ces deux opérations.

DÉCANTATION

La *décantation* proprement dite se pratique en inclinant doucement le vase qui contient le liquide, sans lui imprimer aucune secousse, ni aucun mouvement brusque, qui puisse remettre en suspension le dépôt formé; celui-ci se déplace lentement sur le fond du vase, tandis que le liquide arrive au bord; on lui présente, de l'autre main, une baguette en verre, que l'on tient à peu près verticalement en l'appliquant contre le bord pour diriger le liquide et l'empêcher de suivre la paroi extérieure du vase.

Parfois, pour mieux éviter cet inconvénient, on enduit légèrement ce bord avec du suif ou de la vaseline, que la liqueur

aqueuse ne mouille pas, en sorte qu'elle n'a aucune tendance à s'écouler le long de la paroi.

Il est très rare que le précipité soit assez dense et se dépose assez bien pour qu'on puisse le laver entièrement par décantation. On s'arrête alors avant qu'aucune partie du dépôt ait été transvasée, on remet de l'eau pure ou acidifiée, suivant les cas, on agite pour laver le précipité, on laisse déposer et on décante de nouveau. On recommence de la même manière, jusqu'à ce que le dernier liquide de lavage ne renferme plus une quantité appréciable des substances en dissolution, ce que l'on constate par un essai spécial, dont nous parlerons au sujet de la filtration. On termine, après la dernière décantation, en séchant ou calcinant le dépôt et déterminant son poids dans les conditions convenables pour le dosage.

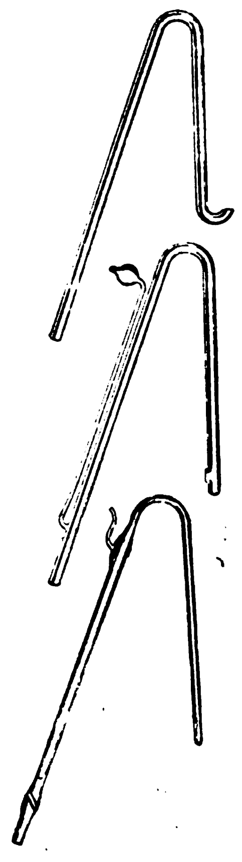


Fig. 158.

Au lieu d'essayer la pureté du liquide, on peut, comme l'a conseillé Bunsen, prendre pour terme des décantations successives le moment où la liqueur primitive a été étendue de dix mille parties d'eau, en sorte qu'il ne reste plus qu'une quantité de réactif inappréciable à la balance dans le liquide qui imprègne le précipité. Il suffit pour cela de se servir d'un vase gradué, de mesurer le volume qui reste après la première décantation et celui que l'on forme par addition d'eau, et de prendre le rapport du second volume au premier; on répète les mêmes mesures à chaque décantation nouvelle et on continue jusqu'à ce que le produit de ces rapports successifs s'élève au moins à dix mille.

La décantation du liquide peut aussi se faire par aspiration, soit au moyen du siphon, soit à l'aide d'une pipette ou de la trompe.

Les *siphons* employés en analyse sont toujours en verre (fig. 158). Ils s'amorcent le plus ordinairement en plaçant les ouvertures en haut et au même niveau, remplissant d'eau, puis bouchant la plus longue branche avec le doigt et faisant descendre la plus courte dans le vase qui contient le liquide à décanter; mais il faut éviter qu'il pénètre jusqu'au dépôt ou vienne à l'agiter. On termine souvent la plus longue branche par une pointe effilée pour modérer la vitesse du courant à l'autre extrémité; la plus courte branche est elle-même quelquefois recourbée ou fermée à l'extrémité avec ouverture latérale, de manière à éviter que l'aspiration produise des courants ascendants, qui risqueraient de mettre le dépôt en mouvement.

La *pipette* (fig. 159) sert fréquemment pour décanter de petites quantités de liquides, que l'on fait monter en aspirant par la bouche.

La *trompe* (page 683) peut être très convenablement employée pour décanter le liquide au fond duquel s'est déposé un précipité. Il faut seulement placer un flacon à deux tubulures entre le liquide à transvaser et la trompe. On règle facilement la profondeur où descend le tube d'aspiration et, d'autre part, la rapidité de l'écoulement, en sorte que l'appareil est plus commode qu'un siphon.

Fig. 159.

De quelque procédé que l'on se soit servi, il est toujours prudent de vérifier que le liquide décanté n'a entraîné aucune portion du précipité; on le laisse, à cet effet, reposer pendant 12 ou 24 heures, et on observe s'il ne s'est formé aucun dépôt au fond du vase où l'on a reçu les liquides. S'il s'en trouvait un, il faudrait le recueillir par décantation nouvelle.

Nous avons déjà dit que, dans le plus grand nombre des cas, le précipité ne se réunit pas au fond du vase assez nettement pour que l'on puisse procéder par décantation pure et simple. On opère alors la *décantation sur filtre*, c'est-à-dire que l'on fait passer le liquide de décantation sur un filtre préparé pour recevoir le précipité. Le lavage par décantation s'opère en

remettant de l'eau dans la fiole ou la capsule, puis agitant la fiole ou remuant vivement le liquide de la capsule avec une baguette de verre, enfin laissant reposer et décantant sur le même filtre le liquide en partie clarifié, et cela à plusieurs reprises, jusqu'à ce que l'on puisse considérer la purification comme complète. On fait alors passer le précipité lui-même sur le filtre et on y verse également l'eau dont on a lavé la fiole ou la capsule pour entraîner les dernières portions du précipité.

On arrive ainsi à laver le précipité plus complètement qu'on ne pourrait le faire par filtration directe, surtout lorsqu'il s'agit d'un précipité gélatineux, qui se laisserait difficilement traverser par l'eau versée à la surface, ou d'un précipité volumineux qui remplirait en grande partie le filtre. C'est donc un procédé qui mérite d'être recommandé.

FILTRATION

La filtration s'opère en versant le liquide mêlé au précipité à la surface d'une matière poreuse capable d'arrêter la partie solide et de se laisser traverser par le liquide.

Pour l'analyse, on ne se sert presque jamais de tissus de fil, de coton ou de laine, ni de sable, de verre pilé, de charbon ou de plaques minérales poreuses, qui sont employés dans d'autres circonstances pour clarifier les liquides et pour retenir les matières les plus fines.

La matière qui est le plus couramment utilisée est le papier non collé, appelé *papier à filtre* ou quelquefois *papier Joseph*, sorte de tissu feutré, composé de fibres végétales. Dans certains cas, la filtration se fait sur des matières filamenteuses, végétales ou minérales, feutrées par la simple pression des doigts : le coton ou le fulmicoton, le verre filé, l'amiante.

Papier à filtre. — Le papier à filtre de bonne qualité doit conserver une certaine solidité après avoir été mouillé et, pour cela, être formé de fibres un peu longues : le meilleur est

fait avec des chiffons de fil ou de coton; il est d'une épaisseur régulière. Suivant que le tissu est plus serré ou plus lâche, il retient mieux les matières les plus fines ou se laisse traverser plus rapidement par les liquides. Ce sont là des qualités que l'on apprécie facilement par l'expérience directe.

Le papier doit avoir été bien purifié par les lavages; il ne doit renfermer qu'une quantité minime de substances minérales, laissant après la combustion un très faible poids de cendres; il ne doit d'ailleurs céder aux liqueurs acides ou alcalines que des proportions négligeables de matières solubles. On évite de blanchir la pâte au chlorure de chaux qui aurait le double inconvénient de diminuer la solidité de la fibre et d'introduire des sels de calcium; aussi reste-t-elle souvent un peu jaunâtre.

Il est bon de constater si le papier ne renferme pas une quantité appréciable de sels calcaires, solubles dans les acides, qui pourraient gêner même dans les recherches qualitatives : on le fait aisément en traitant quelques filtres par l'acide chlorhydrique, lavant à l'eau, puis saturant le liquide par l'ammoniaque et ajoutant de l'oxalate d'ammonium; ce réactif ne doit pas donner de trouble.

Pour les analyses quantitatives surtout, il importe de vérifier si les matières minérales des filtres sont en proportion minime et quelle est cette proportion, afin d'en pouvoir tenir compte dans la série des dosages à effectuer.

Pour déterminer le poids du résidu que laisse, en moyenne, l'incinération d'un filtre de dimension donnée, on prend 5, 10 ou 20 filtres égaux et du même papier, on les brûle ensemble et on poursuit l'incinération dans un creuset taré jusqu'à ce que tout point noir, indiquant une combustion incomplète, ait disparu; puis on pèse le résidu et on en prend le cinquième, le dixième ou le vingtième, comme représentant le poids moyen des cendres d'un filtre; ce poids devra être déduit de chacune des pesées faites sur les précipités calcinés obtenus avec des filtres de même espèce.

Mais cette correction n'est juste que si les filtres laissent la

même quantité de cendres après les différentes opérations chimiques, auxquelles ils ont été soumis; pour qu'il en soit ainsi, il faut que le papier ait été lavé au moins par un acide: on emploie ordinairement l'acide chlorhydrique étendu de 2 parties d'eau, pour ne pas diminuer sensiblement la solidité du papier et cependant dissoudre la majeure partie de la chaux et de l'oxyde de fer qu'il contient.

On peut laver quelques filtres à la fois en les superposant dans un même entonnoir, dont on bouche la douille et qu'on laisse pendant plusieurs heures rempli de cet acide dilué; on les lave de la même manière un grand nombre de fois à l'eau distillée, jusqu'à ce qu'on ne reconnaisse plus de traces d'acide chlorhydrique par un essai de l'eau de lavage au tournesol bleu très sensible et même à l'azotate d'argent. Puis on fait sécher les filtres sur l'entonnoir et on les sépare les uns des autres. Un lavage très complet à l'eau pure est nécessaire. pour que le papier ne devienne pas cassant pendant la dessiccation, sous l'action de traces d'acide restant.

Il vaut mieux opérer sur une importante provision de filtres. pour ne pas recommencer trop fréquemment cette purification. On se sert alors d'un verre à bords droits, comme les vases à précipités, dans lequel on empile les filtres coupés à l'avance. on les recouvre d'une lame de verre et on remplit le vase d'acide chlorhydrique dilué; on les laisse ainsi pendant un jour, puis on fait écouler le liquide au moyen d'un siphon pénétrant jusqu'au fond du vase; on le remplace par de l'eau pure, qu'on laisse une heure, et on recommence ainsi un très grand nombre de fois; les derniers lavages se font à l'eau distillée, jusqu'à ce que le liquide ne se trouble plus par l'azotate d'argent. — On peut employer commodément dans le même but un appareil recommandé par R. Frésénius (1), consistant en un bocal retourné, dont on a fait sauter le fond et dont le col, muni d'une tubulure avec pince de Mohr, sert à l'écoulement du liquide. Les filtres coupés sont empilés entre deux

(1) *Analyse qualitative*, p. 9.

disques en verre dans le bocal, qui est lui-même posé sur un support en couronne.

Pour tailler des filtres de grandeur constante, on se sert de patrons en carton ou mieux en fer-blanc, ayant la forme de quart de cercle; le papier est plié deux fois à angle droit et placé sur le patron. On le coupe aux ciseaux suivant la courbe du quart de cercle. Des patrons de cinq ou six grandeurs différentes composent tout l'assortiment nécessaire.

On détermine une fois pour toutes, comme il est indiqué plus haut, pour un papier déterminé, le poids des cendres que donne un filtre de chacune des dimensions que l'on doit employer.

L'un des meilleurs papiers d'analyse est celui qui se fabrique depuis longtemps en Suède, à Lessebo, avec la marque J. H. Munktall et qui est connu sous le nom de *papier Berzélius;* il laisse de 0,20 à 0,30 p. 100 de son poids de cendres, principalement composées de silice.

Les analyses de Plantamour ont indiqué, p. 100, 63,23 de silice, 12,83 de chaux, 6,21 de magnésie, 2,94 d'alumine et 13,92 d'oxyde de fer.

Le lavage à l'acide chlorhydrique fait disparaître la plus grande partie des bases ; la silice elle-même peut être enlevée par un lavage à l'acide fluorhydrique opéré dans des conditions semblables dans un vase de gutta-percha. On vend couramment aujourd'hui des filtres ronds, de papier Berzélius, lavés à l'acide chlorhydrique, ne laissant que 0,13 p. 100 de cendres, et même lavés aux deux acides, ne laissant que 0,004 p. 100, c'est-à-dire à peu près $0^{mg},1$ pour un filtre de 7 centimètres de diamètre, poids négligeable dans presque toutes les analyses. Ces filtres ont seulement le défaut d'être un peu chers, mais sont extrêmement commodes pour les analyses de précision.

Nous citerons particulièrement ceux de Schleicher et Schüll fournissant $0^{mg},15$; $0^{mg},20$, et $0^{mg},35$ de cendres pour un diamètre de 9,11 ou 15 centimètres, qui sont les grandeurs les plus employées.

Les filtres doivent être toujours de dimension un peu

moindre que les entonnoirs sur lesquels on les dispose, afin que l'on en puisse bien laver les bords, ce qu'on ne pourrait pas faire aisément, s'ils dépassaient ceux de l'entonnoir.

On emploie, suivant les circonstances, les *filtres à plis* ou les *filtres unis :* ceux-ci, de préférence, pour retenir les précipités qui doivent être lavés avec soin et détachés du papier en vue de la calcination, tandis que les filtres à plis servent plutôt à séparer les liquides à traiter ultérieurement, des précipités que l'on n'a pas à conserver, ou du moins que l'on ne doit pas, après lavage, détacher du papier et calciner à part.

Filtres à plis. — Les *filtres à plis* se trouvent dans le commerce ou bien ils se font à la main de la façon suivante :

On prend une feuille rectangulaire ou mieux encore une feuille carrée, que l'on plie par le milieu parallèlement à l'un des côtés, puis une seconde fois à angle droit ; on peut aussi se servir d'un papier taillé en rond sur le patron, où ces deux plis sont déjà faits. On ouvre le second, de manière à ce que la feuille soit seulement doublée en deux. On forme alors une série de plis dans le même sens, divergeant du centre de la feuille, comme des rayons de cercle.

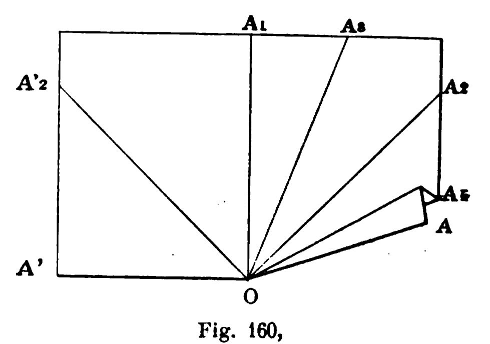


Fig. 160,

Pour cela on applique le bord double OA (fig. 160) sur le pli du milieu OA_1 et on passe le doigt en appuyant, de manière à former le pli OA_2, qui fait un angle de 45 degrés avec OA et avec OA_1 ; on forme de la même façon le pli OA'_2 en appliquant OA' sur OA_1 ; on étale de nouveau la feuille et, appliquant le bord OA sur le pli OA'_2, on fait le pli OA_3, qui partage en deux parties égales l'angle de 135 degrés A'_2OA et, par suite, l'angle de 45 degrés A_1OA_2 ; on partage de même en deux parties égales l'angle AOA_2 en appliquant le bord OA sur OA_2 et dou-

blant le papier suivant OA_4. On a ainsi formé, sur l'un des secteurs AOA_1, par des plis de même sens, quatre angles égaux, de 22° 1/2; on les divise chacun en deux par un pli de sens contraire, en appliquant OA sur OA_4, puis OA_4 sur OA_2, OA_2 sur OA_3 et OA_3 sur OA_1...

On fait la même opération dans le second secteur $A'OA_1$, puis on serre tous les plis ensemble entre les doigts et, d'un coup de ciseaux à peu près normal aux arêtes, on détache tout le papier qui se trouve au delà de A et A_1, si le papier est rectangulaire ou carré; on a donc un filtre polygonal, mais presque circulaire, divisé en 32 secteurs égaux. Tous les plis sont alternativement rentrants et sortants, sauf à chacune des extrémités, où il existe un secteur avec deux plis de même sens; on donne plus de régularité au filtre en partageant chacun de ces secteurs par un pli de sens contraire.

Le filtre étant ouvert régulièrement se place sur un entonnoir en verre, de forme régulièrement conique, ou, mieux, légèrement allongée et de dimension assez grande pour que les bords dépassent un peu ceux du filtre (fig. 161).

On y verse d'abord de l'eau, ou le liquide à filtrer et, seulement ensuite, le précipité, pour éviter que le liquide passe trouble au début.

Fig. 161.

Le liquide s'écoule par son propre poids, en traversant le papier là où il n'est pas trop exactement appliqué contre l'entonnoir; la surface filtrante est assez grande avec un filtre à plis bien fait et le passage du liquide assez rapide, lorsque le papier est bon et que ses pores ne sont pas obstrués par la matière en suspension dans le liquide.

Il arrive quelquefois, surtout avec les filtres de grande dimension, que le papier se perce sous la pression du liquide et particulièrement vers la pointe du filtre, qui n'est pas soutenue; on se prémunit contre un pareil accident, soit en employant un double filtre préparé comme il vient d'être dit, mais avec deux feuilles de papier superposées, soit en doublant le filtre

seulement vers la pointe, soit en plaçant au fond du grand entonnoir un tout petit entonnoir, qui ne s'y ajuste pas exactement, de façon à laisser passage au liquide dans l'intervalle. Ce petit entonnoir supporte l'extrémité du filtre et l'empêche de se percer.

L'entonnoir se pose tantôt sur les bords de la fiole ou du flacon où doit être reçu le liquide (en ayant soin, s'il s'y applique trop exactement ou s'ils sont mouillés, d'interposer un petit tampon de papier sur l'un des côtés, pour assurer la sortie de l'air), — tantôt sur un support en fonte ou en bois, si le liquide doit être reçu dans un verre à large ouverture ou dans une capsule.

Filtres unis. — Les *filtres sans plis* ou *filtres unis* s'obtiennent très simplement, comme nous avons déjà eu occasion de le voir, en pliant une feuille de papier en quatre (fig. 162), c'est-à-dire la doublant d'abord par le milieu, puis la doublant une seconde fois, de façon que les deux côtés du premier pli se placent exactement l'un sur l'autre, et découpant avec les ciseaux à la dimension voulue suivant une circonférence ou sur un patron.

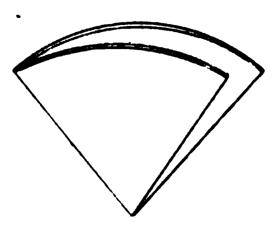


Fig. 162.

On place le filtre sur un entonnoir un peu plus grand, en appliquant d'un côté l'un des secteurs et de l'autre côté les trois autres secteurs réunis. Il forme ainsi un cône dont l'angle au sommet est de 60 degrés environ ; il convient que l'entonnoir ait aussi un angle très voisin de 60 degrés, afin que le filtre soit soutenu sur presque toute son étendue et ne risque pas de se plisser vers le haut ou de s'enfoncer vers la pointe de l'entonnoir. A défaut d'entonnoir de 60 degrés, il faudrait faire au filtre un second pli oblique au premier, de façon à augmenter ou à réduire l'angle au sommet du cône de papier, afin qu'il s'applique bien sur le cône de verre.

Le papier s'appliquant sur le verre d'une façon à peu près complète et la surface filtrante étant très petite, la filtration

du liquide se fait beaucoup plus lentement qu'avec les filtres à plis. Aussi est-il presque toujours nécessaire, pour épargner le temps, de recourir à des dispositions qui augmentent la différence de pression entre les deux faces du filtre.

Filtration par succion. — On arrive aisément à augmenter un peu cette différence en adaptant à la douille de l'entonnoir un tube étroit et long (fig. 163), dans lequel se produit une colonne liquide d'une certaine hauteur, déterminant une succion sur la surface externe et surtout à la pointe du filtre. Cette colonne se divise en tronçons, s'il y a de l'air sous le filtre, et perd alors de sa hauteur utile ; on réussit à la maintenir d'une seule venue, en remplissant d'eau la douille et la pointe de l'entonnoir, plaçant le filtre qui se mouille et s'applique bien sur les bords, puis versant le liquide dans le filtre, et le renouvelant à mesure qu'il s'écoule, de façon que le filtre ne soit jamais vide. Cette opération est facile à faire en pressant entre les doigts le caoutchouc qui réunit les deux tubes et en ne le desserrant pour laisser écouler le liquide que lorsque le filtre est rempli.

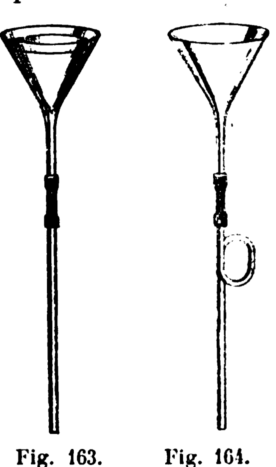


Fig. 163. Fig. 164.

Lorsque le tube est un peu gros et ne pourrait agir assez bien par capillarité pour empêcher la rentrée de l'air, on adapte à l'entonnoir, au lieu d'un tube droit, un tube présentant une boucle complète (fig. 164) ; le liquide qui a traversé le filtre s'y amasse et s'échappe ensuite par intermittences en déterminant une succion assez efficace. On ne peut cependant guère dépasser $0^m,20$ à $0^m,30$ de différence de pression.

On peut opérer une succion plus forte soit avec la bouche, soit à l'aide d'un aspirateur ou d'une trompe.

La première méthode a été recommandée par Weil et par Fleischer (1).

La disposition indiquée par Fleischer est la suivante : On prend, pour recevoir le liquide, un flacon ou une fiole de 3/4 de litre à 1 litre, avec bouchon de caoutchouc à deux trous (fig. 165) ; l'un de ces trous porte l'entonnoir, l'autre un tube coudé, auquel on ajuste un tuyau en caoutchouc, qu'on termine par un ajutage en verre. Une pince de Mohr permet de fermer entièrement le tuyau. On commence par faire fonctionner à la façon ordinaire le filtre uni, dont la pointe a été doublée, comme nous le dirons plus loin. On aspire alors par l'ajutage en verre, à plusieurs reprises, en laissant chaque fois la pince se resserrer et fermer le tuyau entre les différentes aspirations. S'il passe de l'air entre le filtre et l'entonnoir, on les presse légèrement l'un contre l'autre et, quand on voit que la filtration de l'eau se fait bien, on verse le liquide et le précipité. On renouvelle de temps en temps l'aspiration avec la bouche, pour rétablir le vide partiel, qui tend à diminuer à mesure de l'écoulement du liquide.

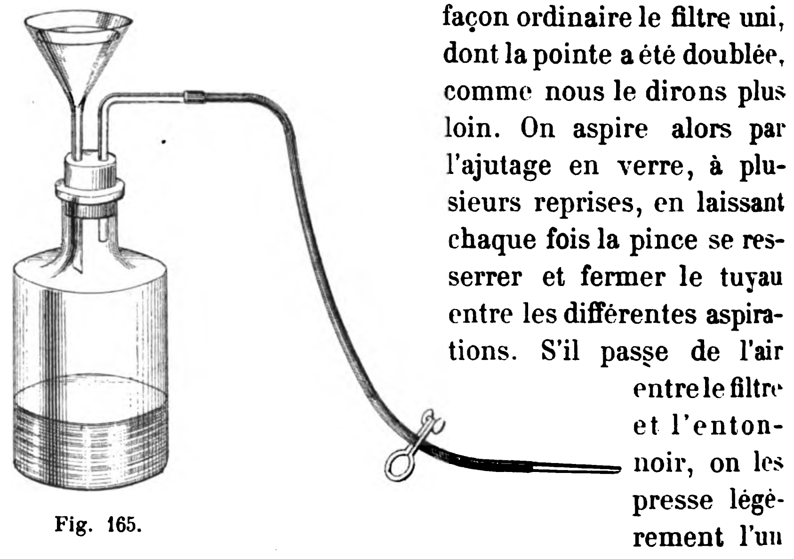


Fig. 165.

On peut modifier un peu cette disposition, de manière à savoir toujours quelle est la différence de pression sous laquelle se fait la filtration. Il suffit, pour cela, de fixer le bouchon de caoutchouc, qui porte l'entonnoir et le tube à succion, sur un

(1) Fleischer, *Traité d'analyses par la méthode volumétrique*, traduction française par le Dr Gautier, 1880, p. 35.

tube assez gros et assez long, qu'on place verticalement dans un flacon à large base (fig. 166).

Le goulot du flacon et une petite dépression au milieu du fond suffisent à maintenir le tube. Lorsqu'on aspire par le tube latéral, on fait monter le liquide jusqu'à la hauteur qu'on juge convenable. A tout instant la différence de pression est indiquée par la différence des niveaux du liquide dans le tube et dans le flacon.

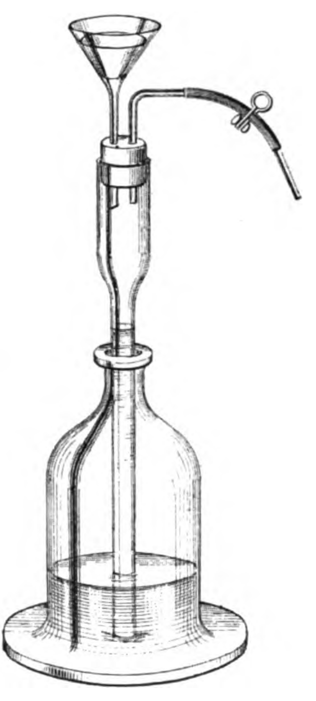


Fig. 166.

Aspirateurs. — On peut aussi, dans tous les laboratoires, disposer un aspirateur à eau, de manière à déterminer la succion nécessaire pour une filtration suffisamment rapide.

On emploiera par exemple un système de deux flacons mobiles, réunis à la partie inférieure par un tuyau de caoutchouc et portant à la partie supérieure un tube coudé, sur lequel peut s'adapter le tuyau de caoutchouc communiquant avec le vase à filtration (fig. 167). On règle à volonté la différence de pression, qui est toujours marquée par la différence de niveau de l'eau dans les deux flacons, en modifiant la position des plateaux qui portent les flacons. Lorsque l'eau a passé du flacon supérieur dans le flacon inférieur, on n'a qu'à les changer de plateaux pour pouvoir recommencer une nouvelle aspiration.

Nous recommanderons encore la disposition suivante, qui fournit une aspiration très uniforme et facile à régler. L'aspirateur est un flacon de grande dimension portant une tubulure supérieure pour recevoir un tube coudé communiquant avec la fiole à filtration par l'intermédiaire d'un caoutchouc muni

d'une pince de Mohr, et une tubulure inférieure donnant passage à un tube long et étroit, recourbé à angle droit à ses

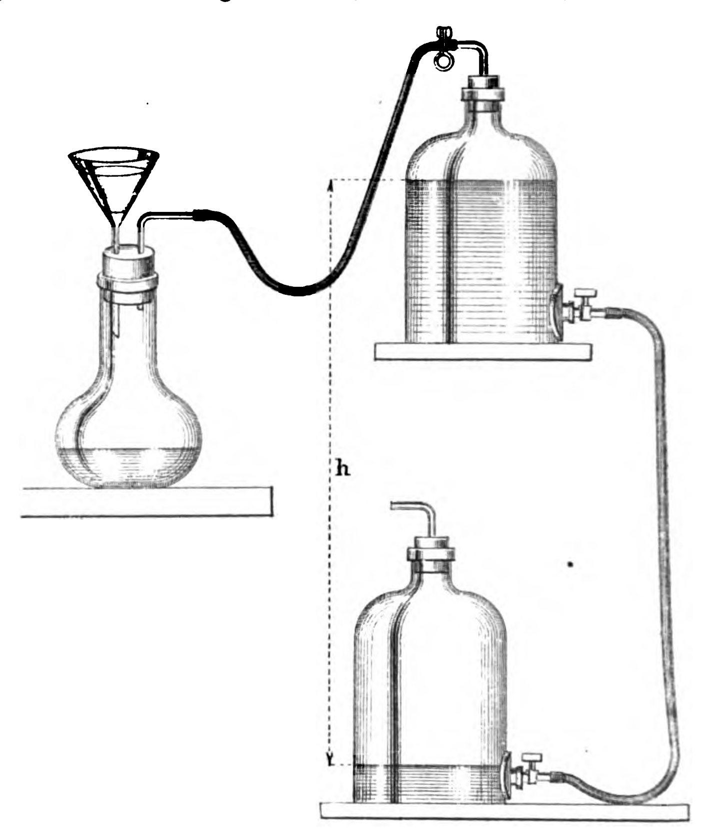


Fig. 167.

deux extrémités (fig. 168). Le flacon étant plein d'eau et hermétiquement bouché fonctionne à la façon d'un flacon de Mariotte. La rapidité de la filtration dépend de la différence entre la pression atmosphérique et la pression à l'intérieur de la fiole, et cette différence, qui est constamment mesurée par la hauteur *h* de l'ouverture du tube à air au-dessus de l'ouverture du tube à écoulement d'eau, peut être modifiée à volonté en changeant l'inclinaison de ce dernier tube, dont le bout coudé supérieur tourne à frottement dur dans le trou du bouchon qui le supporte. On interrompt l'écoulement soit

en poussant la pince de Mohr sur le tuyau de caoutchouc, soit en relevant le tube de verre coudé jusqu'au-dessus de l'horizontale (A. Carnot).

Trompes à eau. — La raréfaction de l'air au moyen des aspirateurs précédents pourrait être obtenue dans des limites beaucoup plus étendues, si l'on substituait à l'eau une colonne de mercure ; mais c'est surtout par les *trompes à eau* que l'on

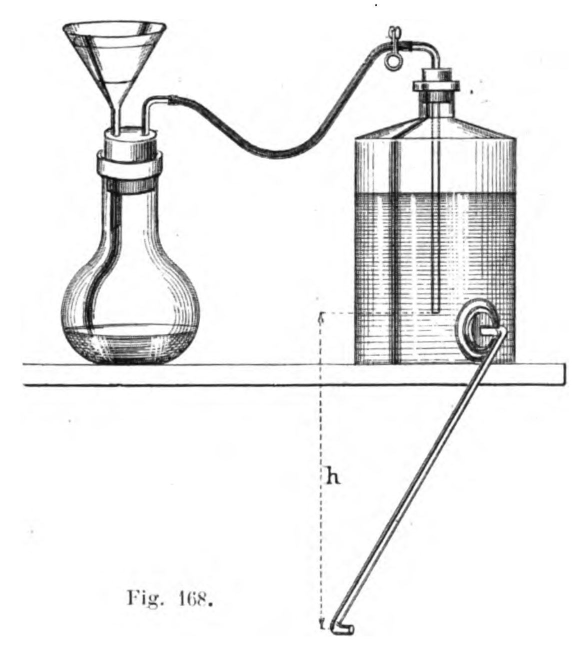


Fig. 168.

réalise aujourd'hui l'aspiration de l'air, soit en vue des filtrations, soit pour les dessiccations à faire dans l'air raréfié, soit pour produire des courants de gaz réguliers, à la condition que le laboratoire dispose d'une hauteur suffisante pour la chute de l'eau.

Il faut environ 12 à 14 mètres pour que la trompe puisse faire le vide approché sous un récipient ; pour les filtrations, on peut se contenter de 4 ou 5 mètres. La trompe de Bunsen convient plus spécialement dans le cas où l'eau peut être évacuée à un niveau beaucoup plus bas que le laboratoire ; la trompe

de Christiansen ou de Lasne, dans le cas où il est alimenté par un réservoir d'eau suffisamment élevé ; en sorte que, dans le premier cas, la colonne d'eau est au-dessous et, dans le second cas, au-dessus du laboratoire.

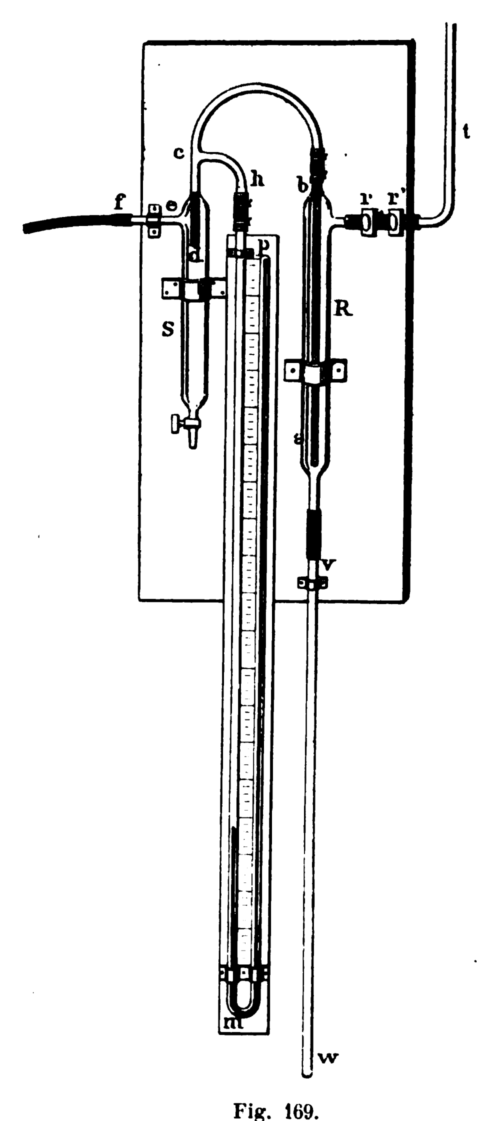


Fig. 169.

Trompe de Bunsen — La trompe de Bunsen (fig. 169) est constituée par un réservoir allongé en verre R dans l'axe duquel est placé un tube de verre *ab* pénétrant presque jusqu'au fond. Ce tube est relié par un tuyau de caoutchouc épais à un autre tube recourbé et soudé sur un second réservoir S, qui communique, d'un côté, par la tubulure *e* et un tuyau de caoutchouc à parois épaisses, avec le récipient où l'on veut faire le vide, de l'autre, par la tubulure *ch* avec un manomètre à mercure *mp*, qui fait connaître la pression dans le réservoir et, par conséquent aussi, dans le récipient par la différence des niveaux du mercure dans les deux branches.

L'eau est fournie à la trompe par un conduit *t* ; elle descend dans le réservoir R et s'écoule par un tube vertical en plomb

v w, de 8 millimètres de diamètre, où elle tend à prendre une vitesse croissante; entourant complètement le tube *ba*, elle aspire énergiquement, à son extrémité *a*, l'air venant du récipient et l'entraîne sous forme de bulles gazeuses, qui divisent la colonne liquide. Le minimum de tension qu'il soit possible d'atteindre est limité par la tension de la vapeur d'eau à la température ambiante (tension variable entre 7 et 12 millimètres environ); mais, en réalité, on reste loin de cette limite, à cause des frottements que l'eau éprouve dans sa chute et qui augmentent rapidement avec la vitesse.

L'admission de l'eau dans le réservoir R est réglée par deux robinets voisins *r* et *r'*. On fixe une fois pour toutes, par expérience, la position à donner au robinet *r* pour obtenir le minimum de pression ou la pression convenable et on n'y touche plus; on se contente désormais d'ouvrir en grand ou de fermer le robinet *r'*, qui permet ou empêche absolument l'arrivée de l'eau.

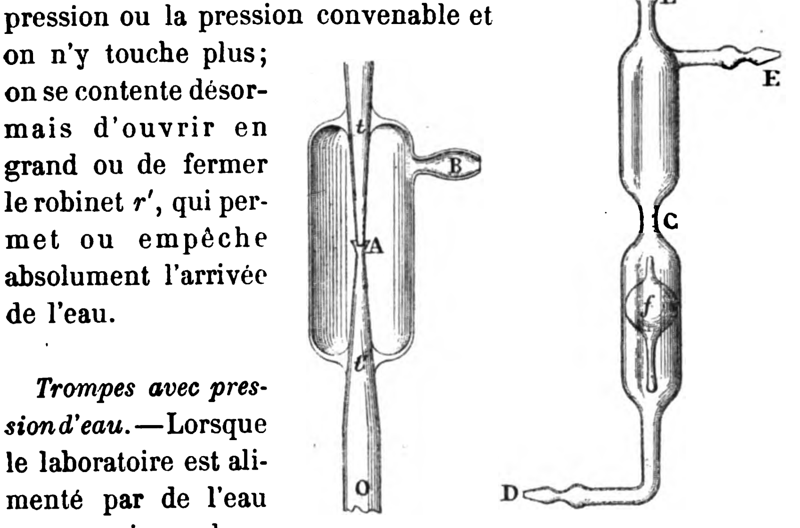


Fig. 170. Fig. 171.

Trompes avec pression d'eau. — Lorsque le laboratoire est alimenté par de l'eau sous pression ou lorsqu'il possède un réservoir situé à une hauteur suffisante, on se sert très volontiers, comme aspirateur, de la trompe à ajutages divergents imaginée presque en même temps par Christiansen et par Lasne, qui en a donné la théorie.

L'appareil est entièrement construit en verre (fig. 170). L'admission de l'eau se fait par le tube conique *t* relié à un robinet,

l'eau passe du tube *t* au tube *t'* et s'échappe en O, après avoir produit, en A, une aspiration qui se traduit par un appel d'air dans l'ajutage B, que l'on adapte par l'intermédiaire d'un caoutchouc à vide au récipient fermé, dans lequel on veut provoquer une dépression.

Il est utile de placer entre ce dernier et l'ajutage B un dispositif quelconque (soupape en caoutchouc ou en verre) destiné à empêcher tout retour d'eau ; l'appareil de Berlemont (fig. 171) constitué par un petit flotteur *f*, dont l'extrémité rodée vient obturer complètement l'ouverture C en cas de rentrée d'eau, remplit très bien ce but. L'extrémité D est reliée à la trompe et les deux ajutages E et L communiquent, l'un avec le récipient dans lequel on fait le vide, l'autre avec un manomètre, ou bien le second est simplement bouché par un capuchon de caoutchouc.

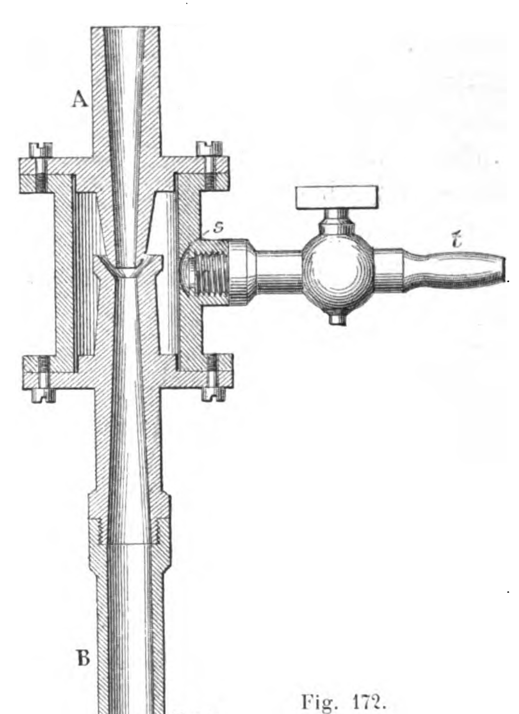


Fig. 172.

La trompe métallique de Golaz représentée en coupe dans la figure 172 est munie d'une soupape *s* s'ouvrant de dehors au dedans et s'opposant aux retours d'eau. L'admission de l'eau se fait par le tube conique A fixé à un robinet, son écoulement se réalise par le tube B.

Filtres renforcés. — Lorsque l'on filtre avec succion, dès que la différence de pression sur les deux parois du filtre peut dé-

passer 20 ou 30 centimètres de hauteur d'eau, il est nécessaire de renforcer le filtre, pour qu'il ne se déchire pas sous l'action du liquide. Cela devient surtout indispensable quand on emploie un moyen d'aspiration énergique pour obtenir des filtrations rapides.

Bunsen, qui s'est le premier occupé de cette question, a conseillé l'emploi d'un petit cône en platine, qui donne de très bons résultats et dont on se sert aujourd'hui d'une façon très générale.

Le petit cône de platine se prépare en découpant dans une feuille de métal très mince (pesant 0gr,15 à 0gr,16 au décimètre carré), une circonférence *amb* (fig. 173) de 3 centimètres environ de diamètre, terminée par une corde *ab* ; on y pratique une fente *cd* perpendiculaire à la corde et s'arrêtant exactement au centre *c*; puis on donne à la feuille une forme bien conique en la recuisant d'abord au rouge, pour rendre le métal doux, et l'appliquant à la main sur la surface d'un cône plein à angle de 60 degrés.

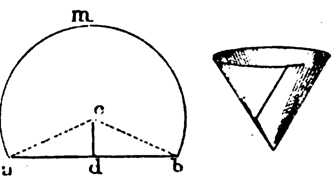


Fig. 173.

Ce cône peut être en bois tourné ou bien en plâtre; dans ce dernier cas, on le fait soi-même en plaçant dans un entonnoir de verre bien régulier, à angle de 60 degrés, une petite feuille de papier collé pliée en quatre et ouverte à la façon d'un filtre sans plis ; lorsqu'elle est bien appliquée sur les parois de l'entonnoir, on en fixe le bord supérieur avec un peu de cire à cacheter, on l'imbibe d'huile et on y coule une bouillie de plâtre, qu'on laisse faire prise ; on retire au bout de quelques heures le cône massif de plâtre, qui se sépare aisément du papier huilé.

La feuille de platine recuite est placée sur le cône solide, de façon que son centre se trouve exactement à la pointe et qu'un de ses rayons, tel que *ac* ou *bc*, se pose suivant une arête. On applique alors la feuille tout entière sur le cône et, en frottant avec la main, on lui donne la forme exacte.

Au besoin, on réchaufferait sur la lampe et, la remettant sur la forme, on achèverait de la façonner à la main. La pointe ne doit pas laisser passer la lumière. L'entonnoir peut être employé tel quel avec ses bords libres ; il se roule ou se déroule légèrement dans les entonnoirs où on le place, en s'appliquant bien sur leurs parois ; quelquefois cependant on préfère souder les bords au moyen d'une parcelle d'or, que l'on fond au dard du chalumeau avec un peu de borax.

Pour se servir du petit entonnoir de platine, on le place au fond d'un entonnoir de verre, de la forme voulue et de la dimension convenable pour dépasser le filtre uni ; on pose celui-ci avec soin, la pointe allant jusqu'au fond de l'entonnoir de platine ; on le mouille et on le fait adhérer sur tous les points. La douille de l'entonnoir étant enfoncée dans l'un des trous du bouchon qui doit fermer le récipient, on remplit le filtre du liquide et on ouvre le robinet ou la pince pour commencer l'aspiration. Le papier, ainsi soutenu, peut résister sans déchirure à une différence de pression voisine d'une atmosphère.

Filtres doublés. — Lorsqu'on se contente d'une différence de pression de quelques décimètres d'eau, on peut très bien se borner à renforcer la pointe du filtre en la doublant d'une seconde feuille de papier à filtrer, également pliée en quatre et coupée en rond, comme le filtre lui-même. Cette feuille n'a besoin d'avoir que 2 à 3 centimètres de diamètre ; elle est appliquée à l'extérieur du filtre et introduite avec lui au fond de l'entonnoir ; elle est, en même temps que le filtre, mouillée et appliquée contre les parois de verre. En même temps qu'elle soutient le filtre dans sa partie la plus exposée à se rompre, elle l'aide à retenir les précipités finement granuleux, qui souvent passeraient en partie au travers d'un papier simple.

Une précaution semblable peut être prise avec les filtres à plis ; pour les soutenir ou pour leur donner un pouvoir de filtration plus grand, on peut les préparer avec deux feuilles de papier, qu'on plie ensemble, comme on ferait pour une feuille

simple, et dont on coupe les bords. On a ainsi un filtre double dans toutes ses parties, les deux feuilles s'appliquant en tous points l'une sur l'autre.

Mais une double épaisseur de papier ne suffit pas toujours à retenir les précipités les plus fins ; il en est, comme le soufre récemment précipité, que l'on parvient difficilement à séparer des liquides par un ou plusieurs filtres en papier. On peut alors recourir au procédé indiqué par Lecoq de Boisbaudran (1), procédé qui obvie dans bien des cas à cet inconvénient.

Il consiste à faire bouillir du papier à filtre avec de l'eau régale, jusqu'à ce que la masse entière soit fluide, puis à verser le tout dans une grande quantité d'eau, où il se forme un précipité blanc. On lave par décantation à l'eau pure. Pour préparer un filtre à texture très serrée, on prend un peu de cette matière, qu'on délaie dans l'eau de façon à former une bouillie très claire, on la verse dans le filtre placé sur son entonnoir et on laisse égoutter ; le papier se recouvre d'une couche qui en obstrue les pores. On peut, en outre, suivant l'auteur, ajouter un peu de la même matière délayée dans le liquide à filtrer.

Parfois, pour donner plus de solidité à un filtre ou à la pointe d'un filtre en papier, on plonge le filtre ou seulement sa pointe dans de l'acide azotique à la densité de 1,42 et on lave ensuite à grande eau. Le papier se contracte sous l'action de l'acide, en même temps qu'il perd un peu de son poids et du poids de ses cendres ; il devient plus résistant que le papier ordinaire et peut être lavé et même frotté sans se déchirer. Il s'adapte assez bien aux parois d'un entonnoir et peut être employé pour la filtration avec succion, sans support additionnel sous la pointe du filtre (Francis) (2).

Dans un certain nombre de cas, on ne peut pas employer le papier pour la filtration, parce qu'il serait détruit par les

(1) *Comptes rendus*, 1883, t. LXXXXVII, p. 625.
(2) Communication à la Société de chimie de Londres, 1885.

réactifs, tels que l'acide azotique ou le permanganate de potassium. On a recours à des matières capables de résister à ces réactifs et, en même temps, susceptibles de se feutrer de manière à former un filtre perméable : le fulmicoton par exemple ou bien des filaments déliés d'amiante, ou encore du fil de verre ou coton de verre, que l'on se procure aujourd'hui assez aisément et qui forme des filtres très fins. En pressant doucement ces matières filamenteuses au fond d'un entonnoir, on fait un filtre qui ne doit être ni trop serré, ni trop petit, pour que le liquide ne soit pas trop long à passer. On fabrique même, depuis peu, de petits filtres en feutre d'amiante (filtre à microorganismes de Breyer) (1).

Fig. 174.

Mais on donne généralement une autre disposition aux entonnoirs pour l'analyse quantitative. On se sert d'un tube cylindrique en verre, relié par un étranglement à un tube plus étroit, qui sert à l'écoulement du liquide (fig. 174). On presse légèrement le tampon fibreux au fond de la partie cylindrique sur une petite couche de morceaux de verre.

On lave le filtre, avant de s'en servir, avec de l'acide, s'il y a lieu, et dans tous les cas avec de l'eau, pour n'y laisser aucune poussière qui puisse être plus tard entraînée par le liquide ; puis on sèche complètement, on pèse, on procède à la filtration et au lavage. En séchant et pesant de nouveau, on a, par différence, le poids de la matière déposée à la surface du filtre. Avec de semblables filtres, il faut presque toujours faire intervenir une aspiration par la trompe, qui permet, ainsi que nous le verrons un peu plus loin, d'opérer un lavage complet avec très peu de liquide.

Les filtres de coton de verre ou d'amiante peuvent être retirés des tubes avec les dépôts qu'ils ont retenus et être

(1) Émile Muller, *Génie civil*, 8 novembre 1884, p. 22.

soumis à l'action de la chaleur ou à celle des agents convenables pour la suite des opérations. Le dispositif de Blair facilite beaucoup cette extraction, dont on trouvera des exemples dans le dosage du sulfure d'antimoine ou dans celui du carbone contenu dans les fontes et les aciers.

Il consiste à remplacer la couche de morceaux de verre par un fil de platine fin roulé en spirale et introduit dans le tube filtrant, comme l'indique la figure 175. On verse sur cette sorte de petit plancher métallique de l'eau tenant en suspension de longs fils d'amiante, en même temps qu'on produit l'aspiration par l'extrémité effilée. On peut obtenir ainsi sur une hauteur d'environ 1 centimètre un excellent feutrage d'amiante, retenant des précipités très fins, tout en permettant une filtration rapide.

Fig. 175.

La manière de procéder à une filtration et au lavage du précipité resté sur le filtre diffère un peu, suivant qu'il s'agit d'une filtration naturelle ou d'une filtration avec succion.

Nous parlerons d'abord de la filtration naturelle et nous signalerons ensuite les différences à observer lorsqu'on emploie la succion plus ou moins énergique.

Pratique de la filtration. — Pour une filtration naturelle, on place l'entonnoir sur le col de la fiole où l'on veut recevoir le liquide, ou bien on le pose sur un support spécial, ordinairement en bois, lorsque le récipient est un verre ou une capsule.

On évite que des gouttes de liquide puissent jaillir au dehors, soit lorsqu'on les verse sur le filtre, soit lorsque le liquide filtré tombe de l'entonnoir dans le verre ou la capsule ; dans ce but, on a soin de faire arriver le filet liquide sur les bords du filtre ou du vase ouvert et non pas au milieu de la surface liquide, où pourraient se produire des projections.

Pour verser le liquide, il est commode, en même temps que d'une main on incline le vase, d'en toucher le bord avec une

baguette en verre, qu'on tient de l'autre main et au moyen de laquelle on dirige le liquide sur le filtre.

Il y a souvent avantage à filtrer les liquides très chauds, parce qu'ils passent plus aisément; mais il faut avoir égard à la solubilité du précipité, qui peut être différente à froid et à chaud.

Autant que possible, on commence la filtration par une décantation. Surtout pour les précipités fins et pulvérulents, il est utile, avant de les recevoir sur le filtre, de laisser bien reposer et de décanter la liqueur; on évite mieux ainsi qu'elle passe trouble.

Il arrive parfois que l'on est obligé de faire passer deux fois le liquide sur le même filtre, pour qu'il soit bien limpide. Quelquefois même, ce n'est que par addition d'un réactif, de sel ammoniac par exemple, qu'on parvient à donner assez de consistance au précipité et à filtrer bien clair.

On lave toujours plusieurs fois le vase qui contenait le précipité et on verse l'eau de lavage sur le filtre; s'il reste un peu de matière adhérente aux parois du vase, on la détache par agitation avec de l'eau ou au moyen d'une baguette de verre; parfois on n'y réussit qu'en frottant les parois du vase avec une plume, à laquelle on n'a laissé un peu de barbe que vers la pointe, ou un bout de tuyau de caoutchouc enfilé à l'extrémité d'une baguette de verre; quand il y a un résidu lourd, on parvient à le faire passer sur le filtre soit en renversant vivement la fiole avec un peu d'eau pour l'entraîner, soit en tenant le verre ou la capsule dans une position très inclinée au-dessus du filtre et en lançant un jet d'eau avec la pissette. On est quelquefois obligé de dissoudre et de reprécipiter un résidu qui est collé aux parois, et qu'on ne parvient pas à enlever mécaniquement du vase où il s'est déposé.

Pour opérer une filtration avec succion, il faut d'abord placer l'entonnoir sur le bouchon à deux trous qui ferme le récipient où on veut raréfier l'air. Le tube de succion doit affleurer la surface inférieure du bouchon ou la dépasser légèrement; la douille de l'entonnoir doit au contraire descendre à plusieurs centimètres plus bas, pour qu'il ne puisse pas y avoir

de gouttelettes entraînées. Le récipient peut être une fiole à fond plat ou un flacon; mais il importe que les parois en soient épaisses, surtout si l'on veut arriver à une différence de pression assez grande, pour qu'elles ne risquent pas de céder à la pression extérieure et de se briser violemment.

Le filtre ayant été disposé avec l'entonnoir de platine ou avec le second petit filtre uni, mouillé et bien appliqué sur les parois, on doit le remplir du liquide à filtrer et, seulement ensuite, faire agir l'aspiration, mais d'une façon progressive, pour que le papier s'adapte bien partout, sans aucune déchirure. Le liquide coule rapidement, d'abord en filet continu, puis en gouttes peu espacées; sans attendre que le filtre se soit vidé, on continue la décantation du liquide; on verse le précipité lui-même, soit avec les dernières portions du liquide, soit avec le liquide ajouté après la décantation pour commencer le lavage.

LAVAGE DES PRÉCIPITÉS

Le lavage sur le filtre se fait au moyen des fioles à jet (de Gmelin) ou pissettes (fig. 176), dont on dirige le jet vers le bas ou vers le haut, soit en les tenant droites et soufflant par l'une des tubulures de manière à chasser le liquide par l'autre tubulure, qui est effilée à la pointe, soit en les renversant et laissant entrer l'air par une tubulure, tandis que la seconde, qui est effilée, se place en face de la partie à laver.

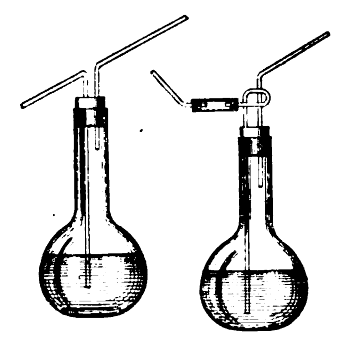


Fig. 176.

On déplace la pissette ou on tourne l'entonnoir de manière à exposer au jet liquide, qui ne doit pas être trop fort, successivement les différentes parties du précipité et l'on empêche la formation de crevasses par lesquelles le liquide passerait sans pénétrer dans les autres parties du précipité.

Si l'on peut se servir d'eau chaude ou même presque bouillante, le lavage se fait plus aisément qu'à froid; le col de la pissette doit être alors enveloppé de paille ou de ficelle pour qu'on puisse le tenir à la main.

On a souvent intérêt à employer très peu de liquide pour le lavage; on se sert alors d'une pipette, d'où l'on fait couler un mince filet liquide sur les bords du filtre et sur le précipité, de manière à le laver méthodiquement.

Lorsque le lavage est fait avec soin sur les différentes parties du précipité, en laissant écouler tout le liquide avant d'en ajouter de nouveau, il peut s'effectuer avec une quantité d'eau beaucoup moindre que si l'on versait celle-ci au hasard sur le filtre. Cela présente une importance réelle au point de vue des pertes possibles, quand le précipité n'est pas bien insoluble.

Les précautions à observer sont les mêmes avec des filtres à plis ou avec des filtres sans plis; mais l'écoulement du liquide est beaucoup plus lent avec ces derniers, s'il n'est pas favorisé par la succion; ils ne doivent donc être employés que pour des précipités peu volumineux ou assez perméables aux liquides pour que la durée de l'opération ne soit pas trop longue. Dans ces conditions, ils doivent être préférés aux filtres à plis, parce que le jet du liquide de lavage peut mieux atteindre toutes les parties du précipité et du filtre.

Lorsque, après une filtration opérée par succion, tout le précipité a été reçu sur le filtre, on laisse le liquide s'écouler entièrement; puis on interrompt l'aspiration et on laisse l'air rentrer doucement dans le flacon, on remplit ensuite le filtre entièrement et même jusqu'au-dessus de ses bords avec le liquide de lavage, qui est en général de l'eau pure, quelquefois avec sels dissous, d'autres fois avec alcool, etc.; on renouvelle l'aspiration pour faire écouler le liquide jusqu'au bout, on l'interrompt de nouveau pour remplir le filtre, et ainsi depuis 1 jusqu'à 4 ou 5 fois et même davantage, suivant les circonstances, principalement suivant la nature et la quantité du précipité.

Celui-ci est, par le fait même de la succion, appliqué en couche serrée sur le filtre ;il ne se délaye pas dans le liquide de lavage, comme cela arrive ordinairement dans le cas de l'écoulement naturel.

Une quantité de liquide très faible reste, après chaque aspiration, dans le précipité et dans le filtre ; il se produit une sorte de déplacement mécanique de ce liquide par du liquide nouveau, et une faible quantité de celui-ci peut suffire. On doit éviter de verser le liquide pendant l'aspiration, parce qu'il passerait trop vite par certaines voies sans baigner toute la masse du précipité.

L'emploi de la succion, et même d'une succion un peu énergique par la trompe, permet donc de laver rapidement, sur un filtre relativement petit et avec peu de liquide. Il doit être particulièrement recommandé pour les précipités qui ne sont pas bien insolubles et qu'il importe de laisser le moins de temps possible en contact avec le liquide de lavage.

Il a un autre avantage, c'est que le filtre et le précité qu'il porte sont à moitié secs après le lavage, surtout quand l'aspiration a été un peu prolongée. On les retire de l'entonnoir, après avoir mis fin à l'aspiration, soit en ôtant le bouchon de dessus le récipient, soit en enlevant l'entonnoir du bouchon, puis détachant le filtre et, pour cela, soufflant au besoin par la pointe de l'entonnoir. On peut souvent ensuite, grâce à l'état de demi-siccité du précipité, le séparer du filtre en développant celui-ci et le recevoir dans un creuset ; dans tous les cas, on peut déposer le filtre avec le précipité sur un autre entonnoir pour le sécher dans l'étuve. Le précipité se sépare du filtre beaucoup plus aisément et plus complètement que lorsqu'on a opéré la filtration sans succion et surtout avec un filtre à plis.

Le lavage sur les filtres de coton, de fulmicoton, d'amiante ou de verre filé se fait ordinairement avec aspiration. On remplit le tube à étranglement du liquide à filtrer et du précipité et, en aspirant, on fait écouler tout le liquide. Puis on interrompt l'aspiration et on laisse rentrer l'air ; on remplit le

tube d'eau pure ou du liquide de lavage et on renouvelle l'aspiration à 3 ou 4 reprises. On peut ensuite retirer le filtre et le précipité, si celui-ci doit être redissous ou les dessécher ensemble dans le tube et les peser.

Quel que soit le mode opératoire auquel on ait eu recours, on vérifie si le lavage a été complet en recevant à part un peu du liquide qui a passé en dernier sur le précipité et qui est, en général, de l'eau pure, et, dans tous les cas, un liquide volatil. On constate s'il ne laisse aucun résidu par évaporation sur une lame de platine, et s'il ne manifeste à aucun degré la réaction la plus caractéristique ou la plus sensible de la liqueur où la précipitation s'est produite. On cherchera, par exemple, avec un papier de tournesol, si le liquide est acide ou alcalin; avec l'azotate d'argent, s'il renferme encore des traces de chlorure, etc.

---

§ 31.

DESSICCATION, CALCINATION ET PESÉE DES PRÉCIPITÉS

Les précipités, une fois recueillis et lavés, doivent être amenés à un état chimique qui permette de connaître exactement leur composition et de déduire de leur poids, par un simple calcul, le poids de la substance que l'on se propose de doser. On peut y arriver quelquefois par la *dessiccation* seule, opérée à température modérée; d'autres fois, il faut soumettre

le précipité à une *calcination* à température plus ou moins élevée, soit dans l'air, soit à l'abri de l'air ou dans un courant gazeux.

DESSICCATION DES PRÉCIPITÉS ET DES FILTRES

La *dessiccation* ne présente aucune difficulté lorsqu'on a pu laver le précipité par décantation seulement, sans avoir besoin de filtre. Il suffit alors, si le précipité a été recueilli dans un vase de petite dimension, de sécher le tout ensemble dans l'étuve, de laisser refroidir dans l'air sec et de porter sur la balance.

Mais, dans le plus grand nombre des cas, on doit recourir à la filtration pour isoler le précipité du liquide ; on est alors presque toujours obligé de peser la substance sur le filtre où elle a été reçue, et par conséquent de retrancher du poids trouvé celui du filtre au moment de la pesée ; comme le papier dont il est formé est très hygroscopique, il faut prendre certaines précautions pour tenir compte exactement de son poids.

On emploie quelquefois la méthode du *filtre simple*, mais plus fréquemment celle du *double filtre* ou des *deux filtres tarés :*

1° Si le filtre est simple, il faut le peser une première fois seul, puis une seconde fois avec le précipité, et cela dans des conditions aussi semblables que possible, afin que la différence de poids représente réellement le poids de la substance recueillie sur le filtre. On doit, à cet effet, sécher le filtre les deux fois de la même façon. Le plus souvent, la dessiccation se fait dans une étuve, maintenue à une température de 100, de 110 ou de 120 degrés ; on laisse le filtre pendant plusieurs heures, on le pèse, on s'assure qu'il est bien desséché en le replaçant assez longtemps dans l'étuve et pesant de nouveau ; si le poids n'a pas varié, on l'inscrit sur le cahier d'analyse ou bien au crayon sur le bord du filtre, pour ne pas commettre d'erreur. Après avoir reçu le précipité sur le filtre, on les lave bien, puis on les sèche dans l'étuve, à la même température

que la première fois et pendant un temps suffisamment long, quelquefois 12 et même 24 heures, si le précipité est un peu volumineux; on s'assure que la dessiccation est complète en pesant, remettant plusieurs heures à l'étuve et pesant de nouveau. On doit recommencer jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de changement de poids.

Il faut observer que les liqueurs acides dissolvent presque toujours un peu des substances minérales contenues dans le papier du filtre, lorsque celui-ci n'a pas été précédemment lavé à l'acide; il pourrait donc perdre de son poids pendant l'opération, si l'on ne prenait pas la précaution de le soumettre à l'action de l'acide étendu et de le laver à grande eau, avant de le sécher et de le peser. Aussi trouve-t-on grand avantage à employer pour les analyses exactes des filtres bien purifiés par lavage préalable.

Quelquefois, la dessiccation ne doit pas s'opérer dans l'étuve, mais à la température ordinaire, dans l'air raréfié par la machine pneumatique ou par la trompe à vide et desséché par l'acide sulfurique. On procède d'ailleurs de même en laissant au moins 12 heures avant de peser et pesant de nouveau après 4 ou 5 heures, jusqu'à ce que le poids soit absolument constant.

Il faut prendre garde à l'absorption de l'humidité pendant le cours de la pesée : car, dans ce temps, un filtre pourrait prendre à l'air plusieurs centigrammes d'eau. Il est nécessaire, tout au moins, de transporter rapidement le filtre de l'étuve dans la cage de la balance, où l'air est desséché par la potasse ou la chaux, et de l'y laisser refroidir avant de procéder à la pesée; il vaut mieux encore l'enfermer, au sortir de l'étuve, dans un dessiccateur, que l'on transporte à côté de la balance, ou encore le placer aussitôt entre deux verres de montre serrés par une pince (fig. 177) ou dans un tube de verre mince, fermé à l'un des bouts et dont l'autre bout est immédiatement couvert par un bouchon



Fig. 177.

ou par un second tube semblable, ouvert en sens contraire et emboîtant assez exactement le premier. On pèse alors le filtre sans le sortir de son enveloppe; la pesée s'effectuant dans les mêmes conditions avant et après la filtration, le poids du précipité desséché s'obtient par une simple différence.

La même méthode s'applique tout naturellement aux filtres en fulmicoton, en coton de verre ou en amiante placés dans des tubes à partie étranglée, lorsque la nature du liquide ou celle du précipité conduit à l'emploi de ces matières de préférence au papier. C'est le cas qui se présente, par exemple, avec une liqueur azotique très acide, capable de détériorer le papier, ou lorsqu'on doit recevoir, comme dans l'analyse des aciers, un hydrate de carbone mêlé de silice, que l'on se propose de peser non seulement après dessiccation, mais aussi après calcination et après grillage ou de transformer en anhydride carbonique pour le dosage du carbone.

La pesée sur filtre expose à plus de chances d'erreur que la pesée après calcination et demande en général beaucoup plus de temps; mais elle est souvent seule praticable et elle donne encore des résultats fort approchés, lorsqu'on y apporte tous les soins nécessaires.

2° La méthode des *filtres tarés* ou du *double filtre* est plus rapide et plus sûre que la précédente. Elle consiste à prendre deux filtres presque absolument égaux en poids et en grandeur, faits avec le même papier et lavés d'avance à l'acide. On les sèche ensemble à 100 ou 110 degrés et on les met dans les deux plateaux de la balance; puis on établit l'équilibre exactement, soit en ajoutant les poids nécessaires dans l'un des plateaux, soit en enlevant avec des ciseaux un peu de papier sur le bord du plus lourd. On place les deux filtres l'un dans l'autre, en ayant soin de mettre à l'intérieur, pour recevoir le précipité, celui qui se trouvait dans le plateau où l'on a l'habitude de déposer les corps à peser, le plateau de droite par exemple; le double filtre est introduit dans l'entonnoir et on procède à la filtration et au lavage du précipité comme avec un filtre unique; on laisse bien égoutter l'eau, on porte

l'entonnoir dans l'étuve et on l'y laisse tout le temps nécessaire à la dessiccation des deux filtres; pour plus de sûreté, on les sépare l'un de l'autre et on les replace, soit côte à côte dans le même entonnoir, soit dans deux entonnoirs voisins, pour achever la dessiccation à la fois sur les deux filtres, à la même température de 100 ou 110 degrés.

Après un temps suffisant, on les retire et on les laisse refroidir dans l'air sec, puis on les porte sur les deux plateaux de la balance en mettant, comme la première fois, le filtre enveloppant à gauche et celui qui renferme le précipité desséché dans le plateau de droite. On procède à la pesée et on la vérifie par une seconde pesée faite dans les mêmes conditions après un nouveau séjour assez long dans l'étuve.

Les deux filtres étant presque identiques de nature et de dimensions et ayant subi, pendant toute l'opération, des traitements à peu près identiques, doivent avoir conservé le même poids ou la même différence de poids. La pesée doit donc faire connaître à peu près exactement le poids de la matière après dessiccation, et l'on peut éviter presque complètement les erreurs dues à l'eau hygrométrique des filtres et à la dissolution des matières minérales du papier.

Dans certains cas, on pèse après dessiccation, non pas un composé bien défini permettant de calculer le poids d'un de ses éléments constituants, mais un mélange de plusieurs composés sur lesquels on devra continuer les opérations d'analyse. Comme il n'est pas toujours possible d'enlever du filtre la totalité de la matière, ni de la redissoudre sur le filtre, on se trouve obligé de laisser la partie adhérente et de n'opérer dans la suite que sur une partie du précipité que l'on a pesé. Il faut alors prendre exactement le poids de la partie détachée, après l'avoir de nouveau desséchée dans l'étuve. Si l'on dose sur cette partie l'un des éléments, on devra, pour en connaître le poids total, multiplier le résultat par le coefficient $\frac{p}{p'}$, exprimant le rapport du poids du précipité total p à celui de la portion p' sur laquelle on a opéré.

CALCINATION

La *calcination* est le moyen le plus usité pour amener les corps à un état bien défini et à une composition exactement connue.

Elle se fait tantôt dans une capsule ou dans une nacelle de porcelaine ou de platine, tantôt dans un creuset de porcelaine, qu'on peut fermer avec son couvercle et plus souvent encore dans un creuset de platine, qui est moins lourd, à capacité égale, et qui surtout est moins fragile, soit aux chocs, soit à l'action brusque de la chaleur.

La calcination doit presque toujours être *précédée d'une dessiccation complète*, car la chaleur appliquée brusquement à une matière encore humide pourrait donner lieu à des pertes très notables; la dessiccation à 100 degrés sur le filtre ne suffit pas toujours et l'on doit chauffer lentement à une température quelquefois bien plus élevée, pour chasser entièrement la vapeur d'eau.

La silice hydratée qu'on retire des silicates, offre un exemple des plus frappants de la nécessité de cette dessiccation; si l'on n'attend pas qu'elle soit complète pour commencer la calcination, la vapeur d'eau, en se dégageant vivement, entraîne des parcelles très fines de silice, qui forment quelquefois comme un nuage au-dessus du creuset. D'autres substances, comme l'hydrate d'alumine, celui de peroxyde de fer, etc., forment en se desséchant de petites masses agglomérées et dures, qui éclatent souvent, s'il y a encore de l'humidité à l'intérieur, et projettent violemment des fragments hors du creuset ou de la capsule. Cependant Bunsen a montré que certains précipités, celui d'alumine par exemple, pouvaient être calcinés encore humides, mais après avoir été suffisamment égouttés par succion; il faut alors les laisser enveloppés de leurs filtres et avoir soin de les chauffer dans le creuset incliné, de manière à carboniser lentement le papier avant de porter le creuset au rouge vif (1). Mais, d'une façon générale, on devra considérer

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, VIII, p. 186.

comme nécessaire de dessécher complètement les précipités avant de chercher à les calciner.

Certains précipités peuvent être calcinés dans les filtres où ils ont été recueillis et desséchés; on a soin d'en réunir les bords avant de les placer dans le creuset, on met le couvercle et on chauffe doucement sur la lampe on dans le moufle, jusqu'à ce que le filtre soit carbonisé. On découvre le creuset, on l'incline, s'il est sur une lampe, de manière à porter l'ouverture en dehors de la flamme et des gaz de la combustion; on peut même placer en avant le couvercle du creuset ou une lame de platine pour y faire pénétrer l'air; on chauffe plus fortement, en remuant au besoin avec une spatule ou un fil de platine, de manière à incinérer complètement toutes les parties du filtre. On replace le couvercle, on laisse un peu refroidir, on porte sous le dessiccateur et ensuite sur la balance, où l'on fait la pesée. On aura à retrancher du poids trouvé celui des cendres du papier, qui doit être connu d'après la grandeur du filtre.

Cette méthode ne peut être employée que si la précipité est de telle nature que l'on n'ait pas à craindre sa réduction partielle par les gaz ou par le charbon du filtre. Si une pareille réduction pouvait se produire, on serait obligé de séparer le filtre et de l'incinérer à part; souvent on préfère opérer ainsi, lors même qu'il n'y a pas de réduction possible. Mais la calcination dans le filtre doit être recommandée, lorsque le précipité est très peu abondant et adhérent au filtre.

Pour *séparer le précipité du filtre*, après dessiccation vers 100 degrés, on le tient sur une feuille de papier glacé, on le retourne ou bien on l'ouvre du côté de la pointe et on le presse entre les doigts en frottant doucement les faces opposées du filtre et quelquefois en s'aidant de la spatule de platine. On a soin, bien entendu, d'empêcher toute projection hors du papier ou tout entraînement par un courant d'air. Quand le filtre est aussi bien nettoyé que possible, on l'introduit, soit en entier, soit par morceaux, au moyen d'une petite pince ou d'un fil de platine, dans le creuset où doit se faire la pesée.

Ce creuset doit avoir été taré à l'avance. Il est chauffé au rouge dans le moufle ou sur la lampe à gaz et, en ce cas, dans une position fort inclinée pour avoir une atmosphère oxydante. Lorsqu'il ne reste plus de portion de filtre noir, mais que tout est bien incinéré, on retire le creuset, on le laisse refroidir et, sur les cendres du filtre, on ajoute le précipité qui avait été laissé à part sur la feuille de papier glacé. On chauffe le creuset peu à peu jusqu'au rouge, avec ou sans couvercle. Dans tous les cas, le creuset étant ensuite retiré du feu doit être couvert ; on le laisse refroidir dans le dessiccateur et on le porte sur le plateau de la balance. Ici encore, on devra retrancher du poids trouvé celui des cendres du filtre.

En certaines circonstances, on est obligé, dans le lavage des précipités, d'employer jusqu'à la fin de l'eau chargée de sels ammoniacaux et notamment de sel ammoniac, parce que l'eau pure entraînerait un peu du précipité. Il arrive alors que le filtre desséché, restant imprégné de ces sels, se consume difficilement jusqu'au bout ; on ne parvient à l'incinérer d'une façon complète qu'en le séparant du précipité et appuyant au moyen du fil de platine les parties carbonisées sur les parois rouges du creuset pour les brûler entièrement. Quelquefois on peut remplacer, pour le lavage du précipité, le sel ammoniac par l'azotate d'ammonium, ou bien on peut, après carbonisation du filtre, l'imprégner d'acide azotique ou d'une solution concentrée d'azotate d'ammonium, sécher et calciner de nouveau; cela facilite beaucoup l'incinération.

Dans certains cas, on coupe le filtre en lanières, qu'on fait brûler une à une, en se servant d'une pince fine, au-dessus du creuset où l'on achèvera l'incinération.

Bunsen a indiqué un procédé d'incinération des filtres qui est souvent fort commode. Le papier est replié plusieurs fois sur lui-même, roulé sous une faible pression des doigts et maintenu au moyen d'un long fil de platine qui l'entoure en spirale. On allume l'extrémité du papier et, tenant le fil de

platine à l'autre extrémité, on le place au-dessus du creuset de platine, porté lui-même sur une soucoupe en porcelaine, dont le centre est percé d'un trou par où passe l'extrémité d'un brûleur de Bunsen. On arrive ainsi à recueillir toutes les parcelles de cendres, à mesure qu'elles tombent; on peut activer la combustion en approchant le papier de la flamme du brûleur, tout en évitant le courant d'air, qui pourrait donner lieu à des pertes.

Les précipités peuvent, le plus souvent, être calcinés dans le *creuset fermé;* mais quelquefois il y aurait inconvénient à procéder de cette façon, par exemple lorsque la vapeur d'eau ou l'ammoniaque dégagée du précipité pourrait réagir sur lui à haute température dans une enceinte fermée et modifier sa composition. C'est ainsi que l'oxyde de fer hydraté, l'arséniate ammoniaco-magnésien, etc., doivent être calcinés en atmosphère oxydante, afin d'éviter une réduction partielle donnant naissance à de l'oxyde magnétique de fer ou à de l'anhydride arsénieux volatil, ce qui occasionnerait une perte de poids. Il convient alors d'opérer en *creuset ouvert*, avec libre admission de l'air et en évitant les gaz de la combustion, afin que le précipité ne cesse pas d'être dans une atmosphère très oxydante. Il est placé à cet effet soit dans le creuset incliné, dont le bord inférieur doit rester hors de la flamme, soit dans le moufle, où il est plus facile encore d'éviter les gaz réducteurs.

Dans certains cas, le but poursuivi est un véritable *grillage*, destiné à transformer en oxyde bien défini soit un composé moins oxygéné, soit un métal, soit un sulfure anhydre ou hydraté. On peut convertir ainsi en peroxyde le fer métallique en poudre ou en feuille très fine ou bien l'hydrocarbonate ferreux. On opère souvent ainsi pour obtenir l'oxyde rouge de manganèse en partant du sulfure desséché. Les sulfures de zinc et d'étain peuvent aussi être transformés en oxydes; mais ceux-ci retiennent très fortement l'acide sulfurique formé pendant le grillage et l'on parvient difficilement à en chasser les dernières traces par une calcination à haute température;

on réussit mieux en chauffant très progressivement, en présence d'une quantité d'air limitée qui se renouvelle peu à peu, et, pour cela, on place le creuset couvert en avant du moufle, puis on le fait pénétrer lentement et on ne le découvre que lorsqu'on a réussi à brûler presque tout le soufre à l'état d'anhydride sulfureux; on termine par un coup de feu très vif, en laissant le creuset largement ouvert au fond du moufle.

Quelquefois, le grillage complet de la matière à doser exige l'emploi d'un courant d'air ou même d'un courant d'oxygène; ce cas se présente notamment lorsqu'on doit brûler le graphite naturel ou bien le graphite d'une fonte grise, que l'on a isolé avec de la silice en dissolvant le métal. On se sert alors d'une nacelle placée dans un tube, où l'on fait passer le gaz comburant avec la vitesse convenable pour recueillir l'anhydride carbonique produit.

D'autres fois, sans avoir de grillage proprement dit à opérer dans le creuset, il importe au plus haut degré d'éviter, pendant la calcination, toute espèce d'action réductive. C'est ainsi que les sulfates, les phosphates et même certains oxydes métalliques pourraient être partiellement réduits par le contact du papier du filtre ou de son résidu carbonisé, par les gaz provenant de sa combustion ou par les gaz du foyer ou de la flamme, incomplètement brûlés et encore réducteurs; non seulement il pourrait en résulter des produits mal définis pour la pesée, mais il pourrait se produire une détérioration plus ou moins grave du creuset de platine mis en contact avec des sulfures, des phosphures ou du plomb métallique, de l'argent, etc. Le chlorure d'argent lui-même pourrait donner naissance à de l'argent réduit par suite de décomposition par les gaz ou par la vapeur d'eau. Dans la crainte d'un pareil accident, difficile à éviter même par une grande attention, il faut toujours, avec de pareilles matières, se servir d'un creuset ou d'une capsule de *porcelaine*.

Il en sera de même, à plus forte raison, lorsqu'on cherchera à obtenir un métal ou un sulfure, comme produit de la calcination faite dans une atmosphère spéciale.

Calcination dans une atmosphère neutre, réductive ou sulfurante. — On cherche quelquefois à isoler certains sulfures des matières plus volatiles auxquelles ils sont mélangés, en les chauffant avec précaution dans un courant de gaz inerte. On peut arriver ainsi notamment à séparer le sulfure d'antimoine du soufre ou du sulfure d'arsenic; on opère alors dans un tube de verre, avec ou sans nacelle de porcelaine fine, tube que l'on fait traverser par un courant lent d'azote ou d'anhydride carbonique sec et que l'on chauffe doucement au-dessus d'une lampe à alcool ou à gaz, en surveillant de près l'opération.

Plus souvent on soumet la matière à une action simplement réductive ou à la fois réductive et sulfurante.

La réduction se fait presque toujours par le gaz hydrogène pur et sec; c'est ainsi que l'on ramène à l'état de métal les oxydes de fer, de cobalt, de nickel, de cuivre,... ou les chlorures d'argent et de platine; qu'on réduit à l'état de protoxyde les oxydes supérieurs du manganèse, etc.

On se sert, à cet effet, d'un tube en verre peu fusible, protégé contre la flamme par une sorte de gouttière ou de demi-cylindre métallique contenant du sable fin, ou d'un tube en porcelaine ou quelquefois en fer, dans lequel on introduit une nacelle de porcelaine renfermant la matière à transformer et à peser. Ou bien on emploie le petit creuset de porcelaine à couvercle perforé (page 557), avec mélange de soufre et courant d'hydrogène (H. Rose) ou avec courant d'hydrogène sulfuré seulement, comme nous l'avons déjà indiqué (p. 584) dans les opérations de voie sèche (A. Carnot).

Le courant d'*hydrogène* pur et sec conduit à des composés bien définis pour le zinc, le manganèse, le fer et le cuivre. Après calcination à température élevée, on obtient :

le sulfure de zinc ZnS;
le sulfure de manganèse MnS;
le protosulfure de fer FeS;
le protosulfure de cuivre Cu^2S;

On peut aussi, mais à la condition d'opérer à température

très modérée, obtenir des sulfures définis de molybdène et de tungstène :

le sulfure de molybdène MoS^2;
le sulfure de tungstène TuS^2.

Mais, avec plusieurs autres sulfures, il y a tendance soit à la réduction totale, soit à la formation de sous-sulfures, dont la composition varie avec la durée de l'opération et la température; c'est ce qui a lieu notamment avec les sulfures d'argent, de plomb, d'étain, de nickel, de bismuth, d'antimoine.

Le courant d'*hydrogène sulfuré* sec donne souvent des résultats différents : le fer et le cuivre retiennent une proportion de soufre variable, en excès sur les protosulfures; mais il fournit, au contraire, des composés bien définis avec plusieurs autres métaux.

A température croissante et finalement élevée, on obtient, sur le bec Bunsen :

le sulfure de zinc ZnS;
le sulfure de manganèse MnS;
le sulfure de nickel NiS;
le sulfure d'argent AgS;
le sulfure de molybdène MoS^2;
le sulfure de tungstène TuS^2.

On obtient aussi très exactement :

le sulfure de plomb PbS;
le sulfure de bismuth Bi^2S^3;
le sulfure d'antimoine Sb^2S^3.

Mais, pour ces sulfures, dont la volatilité est assez grande, il importe de se tenir à une température très modérée, au-dessous du rouge sombre, afin d'éviter des pertes; il est commode, à cet effet, de se servir d'une lampe à alcool placée à une distance suffisante, pendant que le tube ou le creuset est traversé par le courant de gaz hydrogène sulfuré.

L'étain arrive difficilement à un état de sulfuration bien

défini ; après action de l'hydrogène sulfuré au rouge sombre, on trouve au fond du creuset du protosulfure SnS en grains cristallins noirs et sur les bords une quantité plus ou moins notable de bisulfure jaune SnS^2. L'emploi de ce procédé ne doit donc pas être conseillé en vue du dosage de l'étain.

Notons enfin que l'emploi de l'hydrogène sulfuré à température très modérée donne souvent naissance à des sulfures métalliques présentant des formes cristallines très nettes ; on peut citer notamment les sulfures d'argent, de plomb, de bismuth, d'antimoine, qui rappellent, par leurs formes extérieures, les sulfures naturels rencontrés dans les filons métalliques (1).

(1) A. Carnot. *Comptes rendus* (21 juillet 1879); voir aussi : *Synthèse des minéraux et des roches*, par Fouqué et Michel Lévy (1882).

CHAPITRE XI

ÉLECTROLYSE

Lorsque l'on fait passer le courant électrique à travers un composé liquide, soit dissous, soit fondu, on observe un dégagement de chaleur dû aux phénomènes de Peltier et de Joule, et une décomposition du liquide. Cette décomposition peut se manifester par des dégagements gazeux, par l'apparition de dépôts de métaux ou d'oxydes et par des transformations du corps soumis à l'expérience, reconnaissables au moyen de réactifs appropriés et se produisant autour des conducteurs métalliques ou *électrodes*, qui servent à amener le courant.

Faraday donna le nom d'*électrolyse* à cette décomposition due au courant électrique. Le corps soumis à l'expérience s'appelle un *électrolyte;* les produits obtenus ont reçu le nom d'*ions* ; l'*anion* se rend à l'électrode positive ou *anode* et le *cathion* à l'électrode positive ou *cathode*.

HISTORIQUE

Les premières observations des phénomènes de ce genre furent faites au commencement de ce siècle ; en 1800, Carlisle et Nicholson, faisant passer le courant de la pile de Volta à travers de l'eau acidulée, virent se dégager des bulles de gaz, oxygène et hydrogène, qu'ils attribuèrent à la décomposition de l'eau. Un peu plus tard, vers 1808, Davy obtenait le potassium, à l'état d'amalgame, en essayant de faire passer un fort courant au travers d'un bloc de potasse posé sur une plaque

métallique ; celle-ci était mise en communication avec le pôle positif d'une pile puissante, tandis que le pôle négatif correspondait avec un globule de mercure reposant au fond d'une cavité creusée dans le bloc de potasse.

L'électrolyse, étant une des propriétés du courant électrique, fut étudiée concurremment avec le courant lui-même. C'est ce qui explique pourquoi les recherches qui suivirent les expériences de Carlisle, de Nicholson et de Davy se dirigèrent plutôt sur le côté physique de la question. Ce n'est que depuis la seconde moitié de ce siècle qu'on chercha à se servir de l'électrolyse pour l'analyse chimique, en même temps que les physiciens en poursuivaient l'étude physique. Nobili, en 1827, constatait la formation d'anneaux colorés produits sur des lames de métal au moyen de dépôts électrolytiques. Wiedemann (1853) étudiait les transports des liquides par le courant. Gore (1861) signalait la production de vibrations et de sons musicaux par l'électrolyse. Signalons encore les travaux de Plücker (1858) sur l'action de la décharge électrique sur les gaz ; de Bœttger (1863) sur l'action de l'étincelle d'induction sur les gaz ; de Matteucci sur l'endosmose électrique ; de Jörgensen (1860), de Quincke (1861), de Daniell, de Gernez, de Hughes et du Moncel, de Péclet, de Tribe, de Helmholtz, de de La Rive, de Renard, de Tommasi, de Semmola, de Lippmann et de Bouty.

Vers 1850, Gauthier de Claubry chercha, dans des cas d'empoisonnement, à isoler les métaux en les faisant déposer, au moyen du courant, sur des lames de platine ; ces dépôts étaient ensuite dissous par l'acide azotique et essayés suivant les méthodes d'analyse ordinaire. Ces recherches furent reprises, en 1860, par Bloxam.

En 1857 fut confirmée par les expériences de C. Despretz l'observation signalée dans le *Manuel de Chimie* de Graham-Otto, paru vers la même époque, suivant laquelle le plomb et le manganèse sont déposés à l'état de peroxydes sur l'électrode positive ; Despretz obtint un résultat analogue avec le bismuth et, dans certains cas, avec l'antimoine.

En 1862 furent publiées les importantes recherches d'Ant. et Edm. Becquerel sur la précipitation électrolytique des métaux, au point de vue technique et industriel.

Jusqu'ici, les recherches n'avaient pas eu pour but une détermination quantitative des métaux. Luckow, le premier, en 1869, employa l'électrolyse comme moyen de dosage et de séparation ; il fit connaître notamment la méthode de dosage du cuivre, qui est employée aux usines du Mansfeld depuis 1870. Luckow donna, en outre, des indications sur le dosage du manganèse et du plomb à l'état de peroxydes, sur la séparation de certains métaux : du fer, du nickel, du cobalt et du zinc, sur l'estimation de l'argent, du bismuth, du cuivre, du plomb, sur la réduction de l'acide chromique en sesquioxyde de chrome, sur la précipitation quantitative des métaux en solutions acides, neutres ou alcalines.

En 1864, Gibbs publia une méthode analogue pour la détermination du cuivre et un procédé nouveau de dosage du nickel.

Riche (1878) trouva une méthode de dosage du manganèse, modification du procédé de Luckow, qui lui permit d'effectuer la séparation de ce métal d'avec les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux et les métaux dn groupe du fer. Il arrivait aussi à obtenir le dépôt du zinc à l'état de métal par un procédé différent de celui que Parodi et Mascazzini venaient de publier en 1877.

Peu à peu, l'on arriva à déterminer les meilleures conditions pour obtenir de bons dépôts métalliques. Chaque métal fut étudié avec soin, ce qui conduisit à un grand nombre de mémoires parus dans les publications scientifiques. Comme l'énumération en serait longue, nous nous bornerons à signaler les recherches de Th. Moore sur le dosage du fer, du cobalt, du nickel, du manganèse, etc. (1886) ; les expériences d'Edgar Smith sur la séparation des métaux dans une solution acide de phosphates (1890) et dans une solution de cyanures alcalins (1891) ; l'emploi des pyrophosphates doubles par Albano Brand (1890) ; les travaux de Lee K. Frankel relatifs à l'élec-

trolyse des sulfocyanures métalliques (1891); la méthode de dosage des métaux à l'état d'amalgames de G. Vortmann (1891); les recherches de S. Warwick sur l'emploi des formiates métalliques (1892), de Lee K. Frankel sur l'oxydation des arséniures métalliques par le courant (1892) et de Edgar Smith et Meyer sur l'emploi de liqueurs azotiques pour la séparation des métaux (1893).

Les ouvrages sur l'analyse électrolytique parus jusqu'ici sont très peu nombreux, les principaux sont le volumineux *Traité d'Electrochimie* de Donato Tommasi (1) ; un ouvrage de C. Blas (2), où se trouve un essai de méthode générale d'analyse électrochimique ; un traité d'analyse d'Edgar F. Smith (3), le livre dans lequel Alexandre Classen (4) a réuni les méthodes de dosage et de séparation électrolytiques qui lui sont particulières, basées sur l'emploi de l'acide oxalique ou des oxalates alcalins; enfin le récent traité du Dr Neumann (5).

L'électrolyse est une méthode d'analyse très commode pour le dosage de plusieurs métaux. L'opération s'effectue d'elle-même, presque sans surveillance, peut se faire même pendant la nuit et n'exige pas de connaissances chimiques spéciales. Certaines séparations s'opèrent avec beaucoup de facilité : par exemple, celle du manganèse et du plomb d'avec les autres métaux, celle de l'arsenic d'avec l'antimoine et l'étain; mais l'état actuel de la science ne permet pas encore la création d'une méthode de séparation générale ; aussi les procédés d'analyse électrochimique sont-ils surtout avantageux dans les laboratoires d'usines métallurgiques, où le principal travail consiste dans la détermination quantitative d'éléments

(1) *Traité d'électrochimie*, par Donato Tommasi (Paris, 1889; Bernard et Cie).

(2) *Application de l'électrolyse à l'analyse chimique*, par C. Blas (Louvain, 1881; Peeters-Ruelens).

(3) *Electro-chemical analysis*, par Edgar-F. Smith (Philadelphie, 1894; Blakiston et Co).

(4) *Quantitative chemische analyse durch Électrolyse* (Berlin, 18 ; Alex. Classen).

(5) *Theorie und Praxis der analytischen Elektrolyse der Metalle*, 1897.

peu nombreux et toujours les mêmes, rencontrés presque toujours dans des produits à composition qualitative constante.

La description détaillée des conditions à remplir pour le dosage de chaque élément sera faite, lorsque nous traiterons des méthodes analytiques applicables à chaque métal; nous nous bornerons ici aux indications générales concernant les propriétés des courants et l'outillage nécessaire à l'exécution des analyses électrochimiques.

---

§ 32.

PRODUCTION DU COURANT ÉLECTRIQUE

Les générateurs d'électricité peuvent se classer ainsi :
1° les piles à liquide ;
2° les accumulateurs ;
3° les piles thermo-électriques ;
4° les machines magnéto- et dynamo-électriques.

1° Piles à liquide.

On ne fait usage, en électrolyse, que des piles à courant constant, car la première condition nécessaire, pour l'obtention de bons dépôts métalliques, est la régularité du courant ; il est facile d'y arriver à l'aide des piles à dépolarisant, que nous allons examiner.

Pile Daniell.

Elle se compose d'un vase V (fig. 178) en verre ou en grès renfermant de l'eau acidulée (1 partie d'acide sulfurique pour

20 parties d'eau), dans laquelle plonge un cylindre creux de zinc amalgamé Z, qui constitue le pôle négatif. Au milieu est un vase poreux D rempli d'une solution de sulfate de cuivre, qu'on maintient à saturation en y ajoutant des cristaux de sulfate de cuivre; on y place une lame ou un cylindre de cuivre C formant le pôle positif.

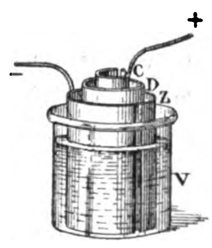


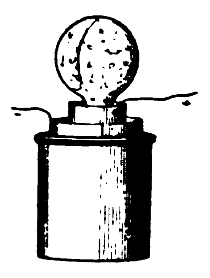
Fig. 178.

Quand on ferme le circuit, le zinc décompose l'eau acidulée pour former du sulfate de zinc, avec dégagement d'hydrogène; ce gaz traverse le vase poreux et réagit sur le sulfate de cuivre pour donner de l'acide sulfurique et du cuivre métallique :

$$Zn + SO^4H^2 = H^2 + SO^4Zn,$$
$$H^2 + SO^4Cu = Cu + SO^4H^2.$$

La pile Daniell donne un courant d'une constance parfaite et possède une force électromotrice de $1^{volt},09$.

En vue de maintenir d'une façon automatique la saturation de la dissolution du sulfate de cuivre, on a été conduit à surmonter l'élément d'un ballon de verre (fig. 179) rempli de cristaux de sulfate de cuivre baignés dans une solution saturée de ce sel, fermé par un bouchon traversé par un tube de verre et placé sur le vase poreux, de façon que le col plonge dans la solution sulfatée.


Fig. 179.

On comprend aisément que la solution appauvrie, devenant plus légère, monte dans le ballon et se trouve remplacée par une quantité équivalente de liquide saturé; c'est une ingénieuse application de la différence de densité des liquides, qui a été utilisée dans d'autres modèles de piles. Disons encore que l'eau acidulée peut être remplacée par une solution de sulfate de zinc ou même par de l'eau pure; la force électromotrice de l'élément ne varie pas, sa résistance intérieure est seulement un peu augmentée.

Pile Callaud.

Le principe de cette pile est le même que celui de la pile Daniell, dont elle diffère essentiellement par l'absence de vase poreux, les solutions de zinc et de cuivre se trouvant superposées par suite de leur différence de densité. Le sulfate de cuivre se trouve à la partie inférieure du vase V (fig. 180 et 181), au contact d'un anneau de cuivre C soudé à un fil de même métal, entouré de gutta-percha (pôle positif). Le pôle négatif est constitué par un manchon de zinc Z maintenu en place au moyen de crochets, qui s'appuient sur le bord supérieur du vase V, et baignant dans une solution de sulfate de zinc.

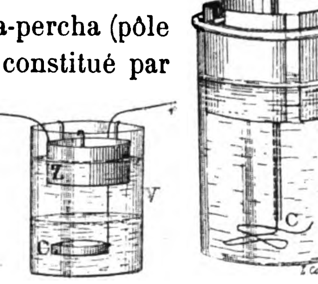


Fig. 180. Fig. 181.

Les manchons de zinc et de cuivre étant en place, il suffit, pour monter la pile, d'y verser de l'eau contenant 1/10 de solution saturée de sulfate de zinc, de façon qne son niveau arrive un peu au-dessous du manchon de zinc; puis, à l'aide d'un siphon, on fait écouler doucement la solution cuivrique au fond du vase V, jusqu'à hauteur convenable.

Pile Meidinger.

Ici, le vase extérieur G en verre a une forme spéciale (fig. 182), destinée à faciliter le maintien sur son étranglement du manchon de zinc Z qui sert de pôle négatif. Un petit gobelet en verre *g* repose sur le fond du vase extérieur; ses dimensions sont calculées de façon que son bord supérieur arrive un peu au-dessus de l'extrémité inférieure du zinc; il contient une solution de sulfate de cuivre, maintenue à saturation au moyen d'un manchon B rempli de cristaux de sulfate de

cuivre, et un anneau en cuivre K terminé par un fil isolé, qui sert de pôle positif. Le vase extérieur est rempli aux 3/4 d'une solution de sulfate de magnésium (1 partie de ce sel pour 7 parties d'eau).

La pile Meidinger est souvent utilisée en électrolyse à cause de sa grande constance et de sa durée. Elle acquiert sa puissance complète au bout de trois semaines environ et peut, dès lors, fonctionner sans interruption pendant trois ou quatre mois. La force électromotrice est de $0^{volt},95$ et la résistance

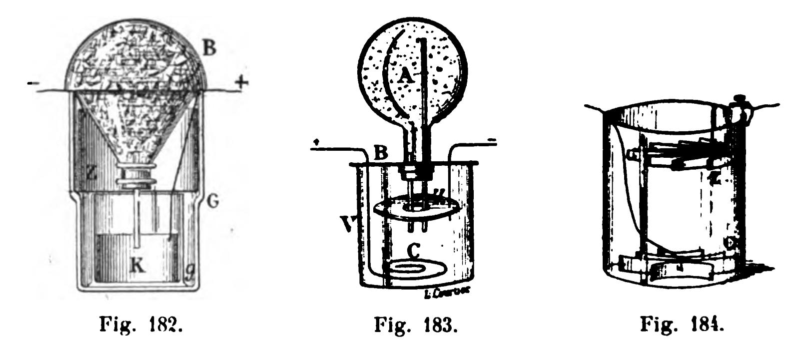


Fig. 182. Fig. 183. Fig. 184.

intérieure varie, suivant les modèles, de 4 à 9 ohms. On réunit ordinairement 4 ou 6 éléments en batterie, pour obtenir un courant convenable.

Pile du Mansfeld.

Pile du Mansfeld. — Les usines du Mansfeld emploient des piles d'une forme spéciale (fig. 183) : un fil de cuivre C, terminé en spirale et dont la partie supérieure est garnie d'une partie isolante, s'appuie sur le fond du vase V. Un disque de zinc Z est suspendu à un couvercle en bois B. Le vase contient à sa partie inférieure une solution de sulfate de cuivre maintenue à saturation par les cristaux placés en A et, au-dessus, de l'eau pure.

Pile Crowfoot.

Sa disposition est des plus simples (fig. 184) : le pôle positif est constitué par des lames de cuivre fixées ensemble par le milieu; des bandes de zinc réunies par une de leurs extré-

mités forment le pôle positif. Les liquides sont, comme pour le modèle précédent, une solution saturée de sulfate de cuivre et de l'eau. Cette pile est très usitée en Amérique.

Pile Leclanché.

Le vase extérieur en verre V est carré (fig. 185 et 186), mais terminé à la partie supérieure par une sorte de goulot circulaire d'un diamètre seulement un peu plus grand que celui du vase poreux, ce qui a pour effet de diminuer l'évaporation du liquide qui s'y trouve renfermé. Un bec ménagé dans ce goulot permet d'introduire un crayon de zinc Z qui sert de pôle négatif. Le vase poreux P contient un mélange de bioxyde de manganèse et de charbon de cornue concassés, entourant

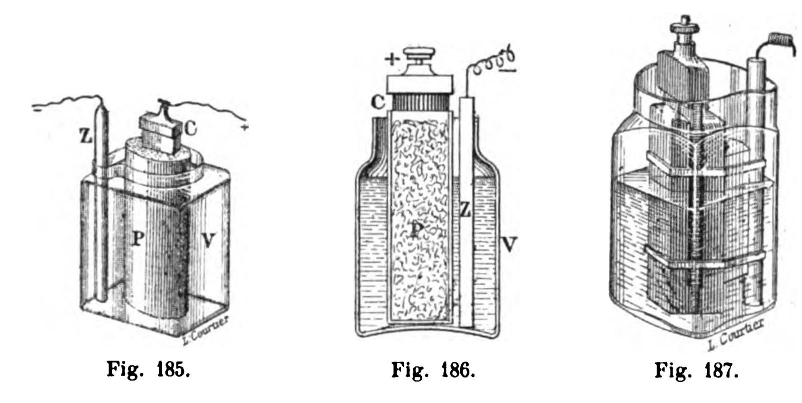


Fig. 185. Fig. 186. Fig. 187.

un prisme de charbon C qui forme le pôle positif. Le vase en verre est rempli d'une dissolution saturée de chlorure d'ammonium.

Dans un modèle plus récent, le vase poreux est supprimé (fig. 187); le prisme de charbon est serré entre des plaques d'aggloméré composé de :

Pyrolusite	40	parties.
Charbon	55	—
Gomme-laque	5	—

Ce mélange est soumis simultanément à une pression de 300 atmosphères et une température de 100°.

Le crayon de zinc est séparé de l'aggloméré par une petite pièce de bois ; le tout, maintenu au moyen de bandes de caoutchouc, plonge dans la dissolution de chlorure d'ammonium contenue dans un vase en verre.

Les réactions chimiques qui se produisent dans cette pile sont assez complexes ; suivant Leclanché, le zinc se combine au chlore du chlorure d'ammonium pour former du chlorure de zinc, avec mise en liberté d'ammoniaque ; l'hydrogène dégagé décompose le bioxyde de manganèse pour donner du sesquioxyde de manganèse et de l'eau ; ce qui conduit à l'équation :

$$2AzH^4Cl + 2MnO^2 + Zn = ZnCl^2 + 2AzH^3 + H^2O + Mn^2O^3.$$

cependant d'autres réactions doivent se produire : la polarisation de la pile paraît provenir d'un dépôt d'hydrogène sur le charbon, hydrogène qui ne s'est pas oxydé aux dépens du bioxyde de manganèse ; on observe de plus la formation de chlorure double de zinc et d'ammonium et celle d'oxychlorure de zinc, qui gênent l'action de la pile. Pour éviter un dépôt salin, il faut maintenir à saturation la solution de chlorure d'ammonium.

MM. Clark et Muirhead ont modifié la pile Leclanché en platinisant le prisme de charbon et les fragments de charbon qui sont mélangés au bioxyde de manganèse. Ce dispositif, adopté en vue de diminuer la polarisation, consiste à recouvrir le charbon d'une couche de platine pulvérulent gris noir, à l'aide d'un courant électrique.

L'élément Leclanché possède une force électromotrice de $1^{volt},48$, avec une résistance intérieure de $1^{oh},30$ à $1^{ohm},76$; sa polarisation empêche de l'employer pour les travaux de longue durée ; cependant on peut l'utiliser pour déposer certains métaux qui exigent des courants d'intensité très faible, comme l'argent, l'or, le platine.

Pile Bunsen.

Elle se compose d'un vase en grès V (fig. 188) contenant de l'eau acidulée (1 partie d'acide sulfurique à 66° B. pour

20 parties d'eau) dans laquelle plonge un manchon de zinc Z, qui est le pôle négatif. Au milieu du zinc est un vase poreux P, qui renferme de l'acide azotique du commerce, marquant 40° B. (d. = 1, 38) et un prisme de charbon C formant le pôle positif. Quand le circuit est fermé, le zinc décompose l'eau acidulée en donnant du sulfate de zinc et de l'hydrogène; ce gaz s'oxyde aux dépens de l'acide azotique pour former de l'eau, avec dégagement de peroxyde d'azote.

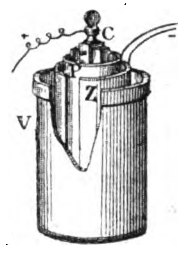


Fig. 188.

$$Zn + SO^4H^2 + 2AzO^3H = ZnSO^4 + 2AzO^2 + 2H^2O.$$

La force électromotrice de l'élément Bunsen est d'environ 1^{volt}, 8 au début ; elle décroît à mesure que la solution nitrique s'appauvrit, et elle s'affaiblit surtout rapidement à partir du moment où ce liquide ne marque plus que 30° B. (d. = 1, 26). La résistance intérieure est faible.

Cette pile, très usitée à raison de sa force électromotrice élevée, présente l'inconvénient de dégager beaucoup de vapeurs nitreuses; aussi est-il nécessaire de la tenir éloignée de l'appareil électrolytique et de la placer dans un endroit convenablement aéré.

Pile Poggendorf.

Poggendorf a remplacé l'acide nitrique de l'élément Bunsen par une solution acide de bichromate de potassium dont la composition est :

Eau.	100	parties.
Bichromate de potassium.	12	—
Acide sulfurique.	25	—

L'acide chromique formé sert de dépolarisant, en cédant une partie de son oxygène à l'hydrogène provenant de l'attaque de l'eau acidulée par le zinc ; il se produit, dès lors, de l'eau et de l'alun de chrome :

$$3Zn + Cr^2O^7K^2 + 7SO^4H^2 = 3SO^4Zn + Cr^2(SO^4)^3, K^2SO^4 + 7H^2O.$$

La force électromotrice de cet élément est d'environ 2 volts

et sa résistance intérieure est faible ($0^{ohm},20$) ; mais la production d'alun de chrome a pour effet d'abaisser la première et d'élever la seconde.

D'Arsonval a proposé l'emploi d'une solution saturée à froid de bichromate de potassium, mélangée d'un volume égal d'acide chlorhydrique.

Pile Grenet.

On la désigne aussi sous le nom de pile-bouteille, à cause de sa forme particulière ; elle ressemble à un ballon surmonté d'un col de large diamètre (fig. 189). Le couvercle d'ébonite porte deux plaques de charbon (pôle positif), au milieu desquelles peut glisser verticalement une plaque de zinc amalgamé (pôle négatif). Le tout plonge dans une solution sulfurique de bichromate de potassium.

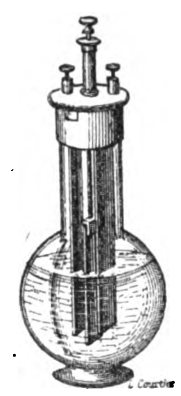


Fig. 189.

La pile Grenet a les mêmes avantages et les mêmes inconvénients que l'élément Poggendorf : elle ne dégage pas d'odeur ; la résistance intérieure est faible au début et la force électromotrice considérable (2^{volts}) ; mais ces deux quantités varient avec l'épuisement de la solution chromique.

Pile de Lalande et Chaperon.

La substance dépolarisante est ici de l'oxyde de cuivre, et

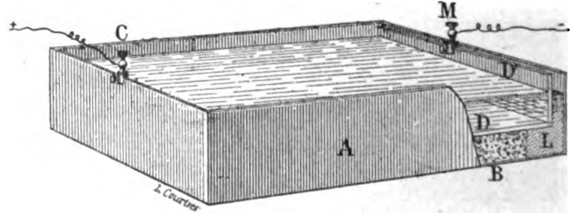


Fig. 190.

le liquide excitateur, de la potasse caustique. Une cuve en tôle A (fig. 190) sert à la fois de récipient et de pôle positif;

elle contient une solution de potasse caustique à 40 ou 50 p. 100 et l'on dispose sur le fond une couche d'oxyde de cuivre. La plaque de zinc D, supportée par des isoloirs en faïence, forme le pôle négatif. Le liquide est préservé du contact de l'air, dont il absorberait le gaz carbonique, par une couche de pétrole.

Quand le circuit est fermé, l'eau est décomposée : l'hydrogène réduit l'oxyde de cuivre en cuivre métallique, avec formation d'eau; l'oxygène se porte sur le zinc en donnant un oxyde, qui se dissout dans la potasse à l'état de zincate de potassium :

$$Zn + CuO + 2KOH = Cu + H^2O + ZnO^2K^2.$$

La force électromotrice de cet élément est d'environ $0^{volt},9$ et la résistance intérieure de $0^{ohm},05$. Il est réversible ; en y faisant passer un courant inverse au sien, on régénère l'oxyde de cuivre et le zinc. Le courant fourni est d'une constance remarquable.

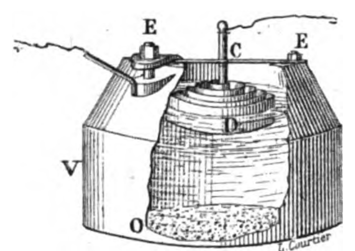


Fig. 191.

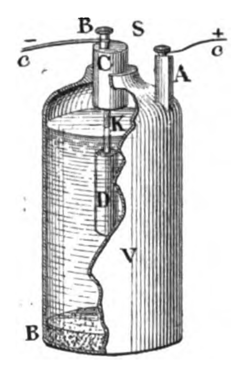


Fig. 192.

Les auteurs ont donné à leur pile des dispositions qui la rendent plus transportable et qui permettent d'éviter l'emploi du pétrole comme préservateur contre la carbonatation de la potasse au contact de l'air.

Un premier modèle (fig. 191) présente un récipient extérieur en fonte V de forme tronconique ; le couvercle en ébonite C doublé d'une rondelle de caoutchouc est maintenu en place au moyen d'une bride évidée, serrée par trois écrous E, assurant une fermeture hermétique. Il est muni d'une soupape

permettant l'évacuation des gaz qui peuvent se dégager. Le zinc a la forme d'une lame roulée en spirale D, soudée à un tube métallique qui traverse le couvercle.

Un autre modèle de pile hermétique, dû aux mêmes auteurs, comporte un vase en fonte présentant la forme d'une bouteille V (fig. 192). Le bouchon C, en ébonite, supporte la tige K soutenant un cylindre en zinc D qui plonge dans la solution de potasse. Les bornes A et B servent d'attache aux fils conducteurs.

Avant de passer à l'étude des autres sortes de générateurs du courant, nous allons rapprocher les chiffres indiquant la force électromotrice des diverses piles à liquide que nous venons de décrire :

Élément	Daniell.	E = 1,09	volt.
—	Meidinger.	0,95	—
—	Leclanché	1,48	—
—	Bunsen.	1,8	—
—	au bichromate.	2	—
—	de Lalande et Chaperon.	0,9	—

2° Accumulateurs.

Lorsqu'on a à sa disposition une source électrique puissante, une machine dynamo-électrique par exemple, on peut facilement se servir d'accumulateurs au lieu des piles à liquide. Le nombre de ces appareils s'accroît continuellement ; aussi, de même que pour les piles, nous ne pouvons examiner ici que les types principaux.

Accumulateur Planté.

Cet appareil, désigné aussi sous le nom de pile secondaire de Planté, se compose de deux lames de plomb C et C′ (fig. 193) séparées par une bande de caoutchouc et enroulées autour d'un bâton de bois. Elles plongent dans de l'eau acidulée, renfermée dans un bocal. En mettant ces lames en communication

avec les pôles d'une source puissante d'électricité, l'oxygène provenant de la décomposition de l'eau acidulée se porte sur l'une des lames (lame positive) et transforme le plomb en peroxyde. L'hydrogène se dégage sur l'autre lame. Si la source électrique est supprimée et si l'on met les deux pôles de l'accumulateur en communication, on constate qu'un courant parcourt le fil conducteur pendant tout le temps que mettent les lames de

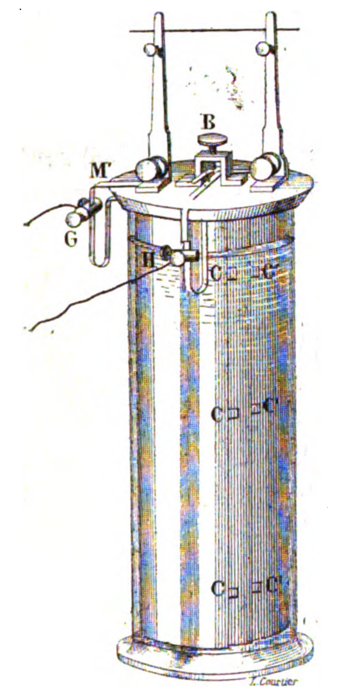


Fig. 193.

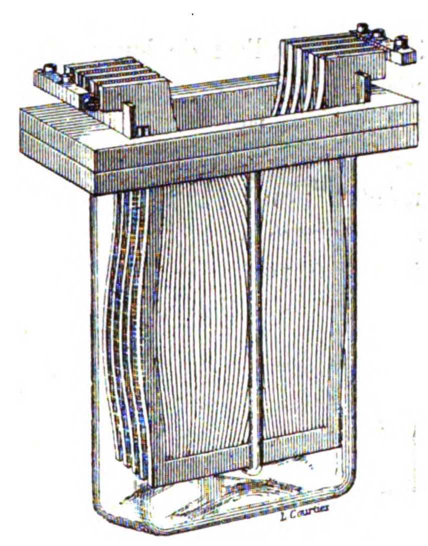


Fig. 194.

plomb à revenir à leur état primitif ; c'est donc un *courant secondaire*.

Voici quelques-unes des constantes de l'accumulateur Planté :

Force électromotrice au début, $2^{\text{volts}},5$;

Force électromotrice en débit normal, 2^{volts} ;

Résistance intérieure, $0^{\text{ohms}},01$.

Les modifications qu'a subies ce modèle d'accumulateur portent seulement sur la forme et la disposition des lames de plomb ; mais le principe est resté le même.

Il est vrai que des inventeurs ont cherché à remplacer le plomb par du zinc (accumulateur Reynier (fig. 194), force électromotrice : $2^{volts},4$), ou à utiliser la réversibilité de la pile à oxyde de cuivre et zincate de potassium (Commelin-Desmazures, force électromotrice : $0^{volt},8$); mais ces essais n'ont pas empêché les accumulateurs au plomb de prendre une place prépondérante.

Accumulateur de Montaud.

Les plaques de plomb de forme rectangulaire (fig. 195) sont traversées à l'un de leurs coins supérieurs C par une tige de plomb antimonieux, qui réunit les plaques de même nom ; le coin opposé B est échancré pour le passage de la tige des plaques de nom contraire. Les lames sont alternées et séparées à leur base par des pièces de bois qui maintiennent leur écartement (fig. 196) (force électromotrice : $2^{volts},10$).

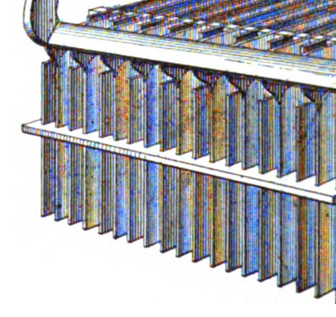


Fig. 195. Fig. 196.

Accumulateur Faure-Sellon-Volckmar.

Cet appareil, modification de l'accumulateur Faure, est désigné par les abréviations F. S. V. ou E. P. S. (du nom de la « Électric Power Storage C° », qui les construit). Les plaques (fig. 197) sont formées d'un alliage inoxydable de plomb et d'antimoine et ont la forme d'un grillage. Dans les cavités, sont enchâssées des pastilles P de minium pour les

plaques positives et de litharge pour les plaques negatives; cette dernière substance est décomposée pendant l'opération du chargement et se transforme en plomb spongieux (force électromotrice : 2^{volts},05). Dans les modèles les plus récents, on a cherché à supprimer les contacts et les collecteurs servant

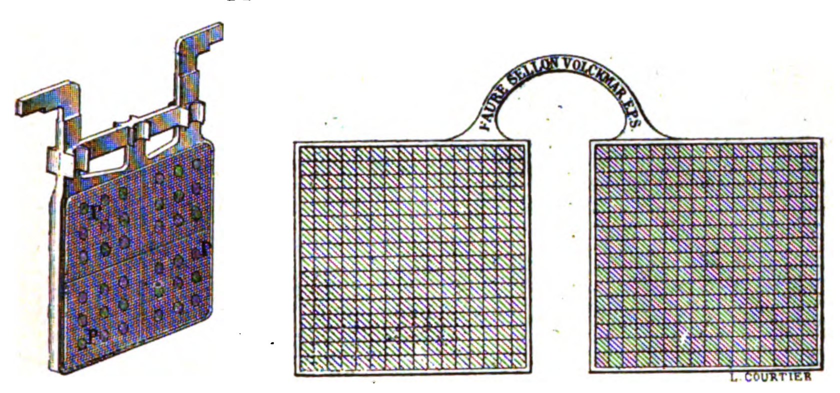


Fig. 197. Fig. 198.

à relier deux batteries voisines : les plaques jumelles (fig. 198), l'une négative et l'autre positive, appartenant à deux batteries différentes, sont réunies par une pièce en plomb antimonieux, qui est soudée après leur cadre (modification de Philippart).

Accumulateur Julien.

Il diffère du précédent en ce que les pastilles d'oxyde de plomb sont perforées en leur milieu, et placées dans des cavités en forme d'auge, ayant pour but de les maintenir plus solidement en place. Les plaques sont constituées par un alliage de plomb, d'antimoine et de mercure (force électromotrice : 2^{volts},1).

Accumulateur Peyrusson.

L'électrode négative N (fig. 199) est constituée par une lame très mince en plomb, plissée et roulée en cylindre, ayant l'apparence d'une série de baguettes de plomb placées à côté

les unes des autres de manière à former un cylindre; les extrémités supérieure et inférieure sont enchâssées dans une garniture de plomb en forme de couronne, qui donne plus de solidité. A l'intérieur de ce cylindre, et de façon à ne pas le toucher, se trouve l'électrode positive P; c'est une forte tige de plomb autour de laquelle sont soudées un grand nombre de lames très minces, maintenues en haut et en bas par des disques du même métal; elle repose sur un pied en porcelaine B. Le tout est plongé dans un bocal en verre V contenant l'eau acidulée.

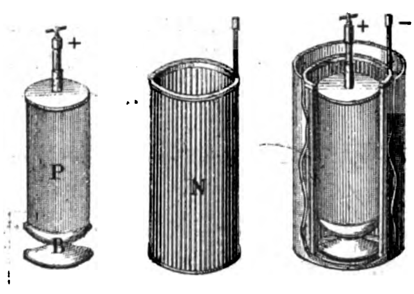


Fig. 199.

Cet accumulateur est avantageux à raison du peu de place qu'il occupe, de la facilité de son entretien, de son montage et de son démontage. De plus, les courts-circuits sont impossibles, même dans le cas de déformation des électrodes.

Accumulateur Commelin-Desmasures-Baillehache.

Il est construit d'après le principe de la pile de Lalande et Chaperon. L'électrode positive est en cuivre poreux, l'électrode négative en zinc; toutes deux plongent dans une dissolution de zincate de potassium ou de sodium, additionnée de chlorate de potassium ou de sodium. Pendant le chargement, le zincate est décomposé : le zinc se dépose sur l'électrode négative et l'oxygène se porte sur le cuivre qu'il transforme en oxyde; la potasse ou la soude restent en dissolution. Pendant la décharge, les phénomènes inverses se passent. C'est, comme on le voit, une sorte de pile de Lalande-Chaperon. Sa force électromotrice est $0^{volt},75$—$0^{volt},85$.

Considérations générales sur les accumulateurs.

Les accumulateurs fournissent un courant de grande intensité et d'une constance parfaite, jusqu'au moment où ils sont déchargés et cessent brusquement de fonctionner; ils ne donnent pas de dégagements gazeux; mais ce sont des appareils délicats, exigeant beaucoup d'entretien. Tout d'abord, il ne faut pas les laisser déchargés, sinon on serait exposé à la sulfatisation des électrodes, qui les mettrait bientôt hors d'usage. Leur force électromotrice est à peu près de 2^{volts},2; dès qu'elle s'abaisse à 1^{volt},8 il est nécessaire de les recharger. Pour cela, on met les électrodes en communication avec une source d'électricité, de façon que le bioxyde de plomb se produise sur l'électrode positive; il est facile d'y arriver en mettant d'abord les deux pôles de la source en relation avec deux morceaux de plomb immergés dans l'eau acidulée; on verra quel est le pôle qui correspond à la lame sur laquelle se forme le dépôt de bioxyde, et on le reliera à l'électrode positive de l'accumulateur; l'autre pôle sera réuni à l'électrode négative.

Il faut évidemment que la force électromotrice de la source soit supérieure à celle que peut donner l'accumulateur; si l'on veut employer des piles pour le chargement, il faudra prendre deux éléments Bunsen ou trois Daniell, associés en *tension;* mais il est préférable de se servir de machines. On met d'abord la machine en marche et, quand la vitesse normale est atteinte, on place le ou les accumulateurs en circuit, en les groupant en *quantité*, s'il y en a plusieurs; la fin du chargement se reconnaît à la formation dans le liquide d'une sorte de bouillonnement produit par un vif dégagement de gaz; la tension aux pôles des éléments est alors d'environ 2^{volts},5 (elle s'abaisse rapidement à 2^{volts},2 lors du déchargement).

L'*intensité* du courant produit par la machine ne doit être ni trop forte, ni trop faible; dans le premier cas, les éléments s'échaufferaient trop; dans le second, la durée du chargement

serait plus grande. Quand le chargement est terminé, on met les accumulateurs hors circuit, avant d'arrêter la machine.

Lorsque le débit du courant fourni par la source n'est pas régulier, il est nécessaire d'intercaler dans le circuit un appareil, qui établisse automatiquement la communication, au moment où la force électromotrice de la source devient supérieure à celle des accumulateurs, et qui l'interrompe, lorsqu'elle devient plus faible; sinon, la charge déjà fournie à ces derniers s'écoulerait dans la machine; on l'appelle un *conjoncteur-disjoncteur*. Les principaux modèles sont ceux de Féry, Tainturier, Berjot, Fabius Henrion.

L'eau acidulée contenue dans les accumulateurs est un mélange de 20 parties d'acide sulfurique à 66° B. et de 80 parties d'eau de pluie ou d'eau distillée. Sa densité est environ 1,15.

3° Piles thermo-électriques.

Dans ces appareils, basés sur l'expérience de Seebeck, le courant provient de la différence de température existant entre les soudures des deux métaux différents. Ils fonctionnent à l'aide du gaz d'éclairage. Leur rendement, qui atteint seulement 2 p. 100 environ de l'énergie calorifique dépensée, est défectueux; néanmoins, ils peuvent rendre des services dans les laboratoires, en raison de la facilité et de la rapidité de leur mise en marche.

Il est nécessaire d'éviter les variations *brusques* de température, qui pourraient amener des ruptures dans les soudures des éléments; l'échauffement et le refroidissement devront donc se faire graduellement.

Pile Clamond.

Elle se compose de pièces métalliques formées d'un alliage de zinc et d'antimoine et reliées entre elles par des lames de fer (fig. 200). Ces éléments sont réunis au nombre de 10,

en sortes de couronnes superposées, séparées les unes des autres par des rondelles d'amiante. Au centre se trouve un cylindre en terre réfractaire percé de trous, servant à distribuer le gaz d'éclairage, qui est fourni par un brûleur situé au-dessous. Un petit chapeau également en terre réfractaire se pose sur le cylindre, quand le gaz est éteint, pour amener un refroidissement lent. Enfin un régulateur, placé sur

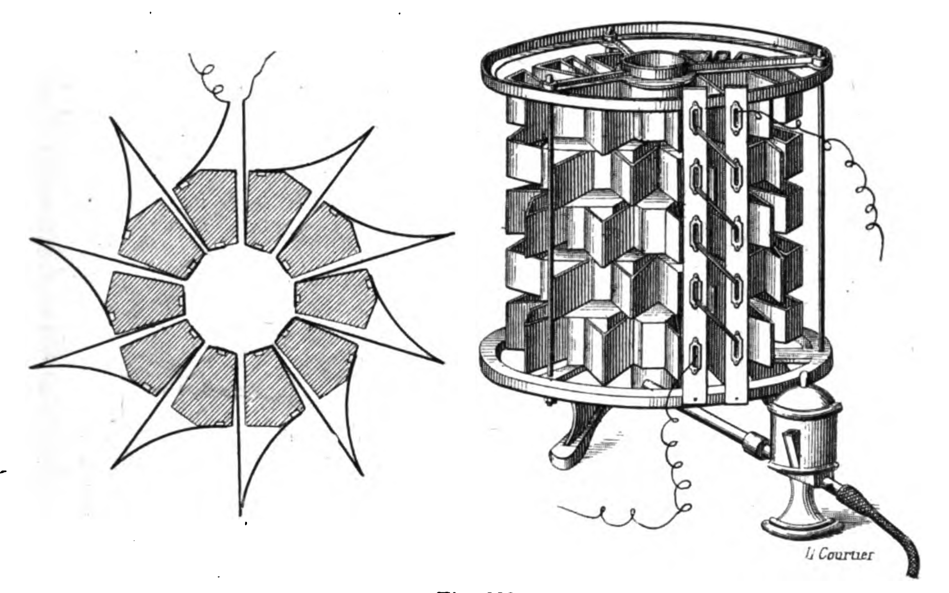


Fig. 200.

la conduite d'arrivée du gaz, permet d'avoir un échauffement uniforme.

Les piles Clamond se construisent en plusieurs grandeurs ; le petit modèle, composé de 120 éléments, donne 8 volts, avec une résistance intérieure de $3^{oh.},2$, soit $2^{amp.},5$; le grand modèle, de 60 éléments, donne $3^{volts},6$, avec une résistance de $0^{oh.},65$, soit $5^{amp.},5$.

Ces appareils acquièrent toute leur puissance au bout d'une heure environ de chauffage. On peut augmenter ou diminuer la force du courant produit, soit en réglant l'arrivée du gaz, soit en ne se servant que d'une partie des éléments ; à cet effet, des vis de pression, placées sur le côté de la pile, per-

mettent d'accrocher les fils conducteurs à la hauteur voulue, pour utiliser seulement le 1/3 ou les 2/3 ou la totalité des éléments.

Pile Noé.

Des barreaux, formés d'un alliage de zinc et d'antimoine, sont disposés en cercle autour d'un brûleur (fig. 201). Une de leurs extrémités est terminée par une pointe en fer, qui transmet la chaleur et s'appuie sur un disque de mica placé au centre de la flamme; l'autre extrémité est fixée sur une garniture isolante (ébonite). Les éléments

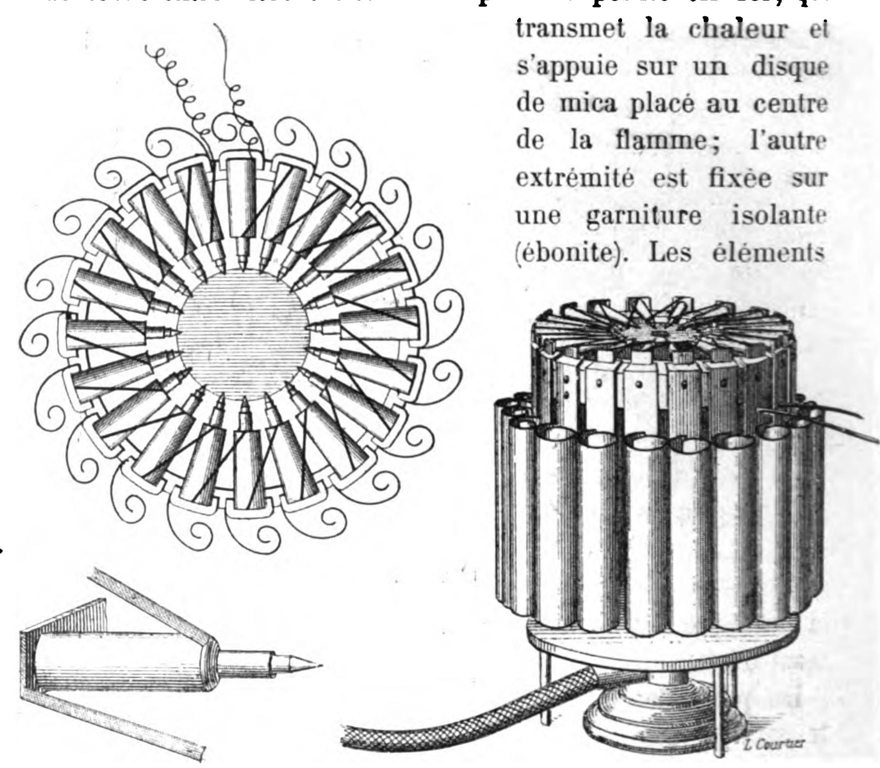


Fig. 201.

sont reliés entre eux par des fils de maillechort. Des lames de cuivre, recourbées en spirale, sont soudées aux extrémités froides des barreaux et empêchent l'échauffement de ces parties, en dispersant la chaleur par rayonnement.

Si l'on a chauffé la pile modérément, on peut la laisser refroidir à l'air; mais si les barreaux ont été portés à une

température élevée, on accélère le refroidissement en la plongeant dans de l'eau. Le grand modèle, de 128 éléments chauffé au gaz, possède une force électromotrice d'environ 2volts,1.

Pile Gülcher.

La pile thermo-électrique de Gülcher est très employée en Allemagne. Elle est constituée par une double série d'éléments disposés parallèlement (fig. 202). Chaque électrode négative, formée d'un alliage antimonieux, porte à l'extérieur un prolongement triangulaire soudé à une lame de cuivre D

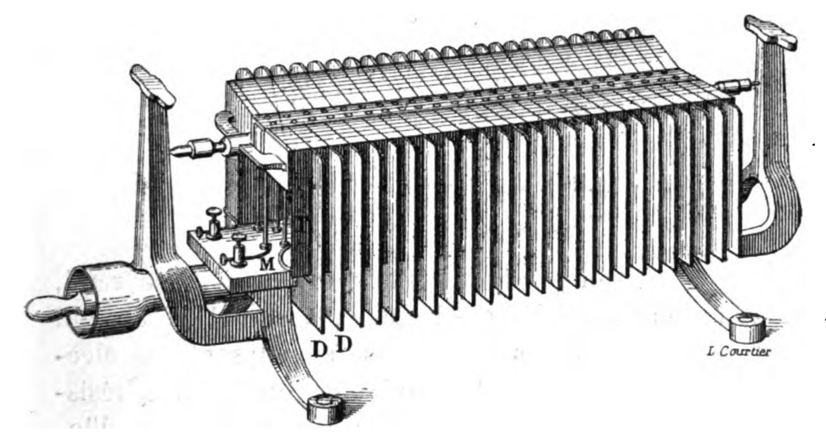


Fig. 202.

prise elle-même dans un plateau en ardoise M. L'ensemble est réuni par des tiges de cuivre. Les électrodes positives sont constituées par des tubes en maillechort T fixés sur la plaque d'ardoise M et terminés par un brûleur en stéatite.

Le plus grand modèle comprend 66 éléments; sa force électromotrice est de 4 volts, et sa résistance intérieure de 0oh.,65; il brûle environ 170 litres de gaz à l'heure.

4° Machines électriques.

Les laboratoires dans lesquels un grand nombre d'analyses électrolytiques doivent être exécutées simultanément,

peuvent se servir de machines magnéto- ou dynamo-électriques, soit directement, soit en utilisant des canalisations destinées à l'éclairage ou à la transmission de la force motrice. Le nombre de ces machines est considérable, et leur description appartient plutôt à un traité d'électricité industrielle; nous ne nous y arrêterons donc pas.

---

§ 33.

DES ÉLECTRODES

Le courant fourni par le générateur d'électricité se rend, par l'intermédiaire de fils conducteurs, à des électrodes qui sont en contact avec les substances à analyser. Ces électrodes sont en platine, métal qui offre une grande résistance aux réactifs chimiques; leur forme n'a pas d'influence sur la qualité des dépôts métalliques; leur surface et leur distance, au contraire, ont une certaine importance, la résistance opposée au courant étant d'autant plus faible que les électrodes ont une surface plus grande et sont plus rapprochées l'une de l'autre.

On peut les diviser en deux classes : celles qui nécessitent l'emploi d'un vase en verre ou en porcelaine, contenant la solution à analyser, et celles dans lesquelles l'une des électrodes sert de récipient.

Dans la première catégorie se rangent les modèles suivants :

Électrodes du Mansfeld. — La négative est un cylindre

fendu (électrode de Luckow), de 3 centimètres de hauteur et 2 centimètres de diamètre intérieur (fig. 203), ou un tronc de cône, dont les diamètres ont respectivement $0^{c},5$ et 8 centimètres, et l'arête latérale, 10 centimètres (fig. 204).

La positive est un gros fil roulé en spirale à sa partie inférieure ou bien aboutissant au centre d'une couronne métallique, à laquelle il est relié par trois rayons.

Les deux électrodes sont disposées dans un vase cylindrique en verre contenant le liquide.

Un autre modèle d'électrodes consiste en deux cylindres découpés dans une feuille de platine, qu'on enroule de façon

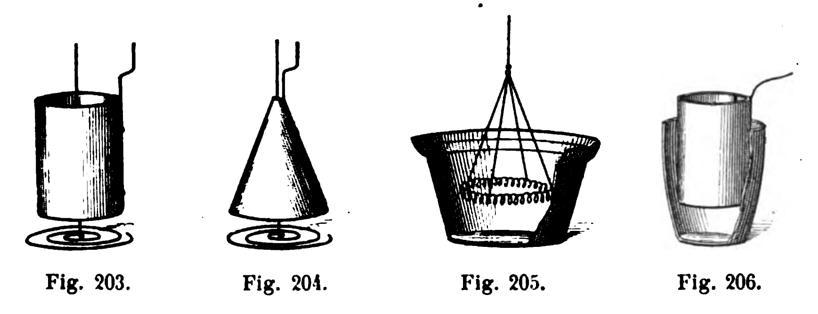


Fig. 203. Fig. 204. Fig. 205. Fig. 206.

que les bords ne se rejoignent pas et qu'on place l'un dans l'autre autour du même axe.

Appartiennent à la seconde catégorie les types suivants :

Électrodes de Herpin. — Une capsule de platine faiblement conique, posée sur un support métallique en couronne, sert d'électrode négative (fig. 205). La positive est une longue spirale en fil de platine suspendue à l'intérieur de la capsule. Un entonnoir en verre, reposant sur le rebord évasé de la capsule, évite les pertes de liquide par projection.

Électrodes de Lecoq de Boisbaudran. — Un creuset de platine sert d'électrode positive (fig. 206). La négative est formée par un cylindre, également en platine, plongeant à l'intérieur du creuset; une fente longitudinale laisse circuler le liquide du dedans au dehors du cylindre.

Électrodes de Riche. — Le pôle positif communique avec un

creuset de platine, de la dimension usuelle (fig. 207), reposant sur un anneau en laiton, où on peut le presser faiblement au moyen d'une vis. L'électrode négative est constituée par une sorte de creuset sans fond ou une lame taillée en tronc de cône ouvert aux deux extrémités, dont la forme est à peu près celle du creuset lui-même, dans lequel elle doit être suspendue. Deux ou trois ouvertures longitudinales assez étroites facilitent la circulation du liquide, pour qu'il reste homogène. L'écartement entre le cône et le creuset doit être de 2 à 4 millimètres.

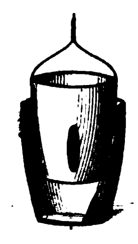


Fig. 207.

Le creuset est recouvert par un verre de montre coupé en deux parties, que l'on juxtapose, de manière à empêcher toute projection de liquide.

On peut, d'ailleurs, opérer à chaud pour activer le dépôt; le creuset est alors plongé dans l'eau d'une capsule en porcelaine ou d'une caisse métallique, chauffée en dessous par une flamme de gaz, ordinairement entre 70° et 90°.

Électrodes de Classen. — La cathode (pôle négatif) est une capsule de platine mince (fig. 208), posée sur un support métallique. L'anode (pôle positif) est un disque de platine troué ou légèrement incliné, de façon à empêcher les bulles de gaz dégagées d'interrompre la communication entre le métal et le liquide électrolysé. Les dimensions sont :

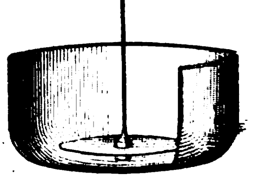


Fig. 208.

Diamètre de la capsule.	9	centimètres.
Profondeur de la capsule.	4,2	—
Diamètre du disque.	4,5	—
Écartement du disque et de la capsule, environ.	2,5	—
Capacité de la capsule	225	cent. cubes.

Les électrodes de Classen donnent de très beaux dépôts, en raison de leur grande surface; de plus, la capacité de la capsule permet d'employer des solutions relativement peu concentrées.

Les électrodes doivent être maintenues dans un état de propreté absolue; il faut veiller avec soin à ce qu'il ne s'y forme ni rayures ni déformations; ces conditions sont absolument nécessaires pour obtenir de bons dépôts, compacts et uniformes. A la suite d'expériences récentes, le professeur Classen a employé avec succès des capsules dont l'intérieur est dépoli au moyen de sable fin projeté par un courant d'air; elles sont préférables aux capsules polies pour la déposition des peroxydes et de certains métaux, le mercure, l'étain, l'antimoine, par exemple, qui y adhèrent mieux.

Pour nettoyer les électrodes, on se sert des acides ou du

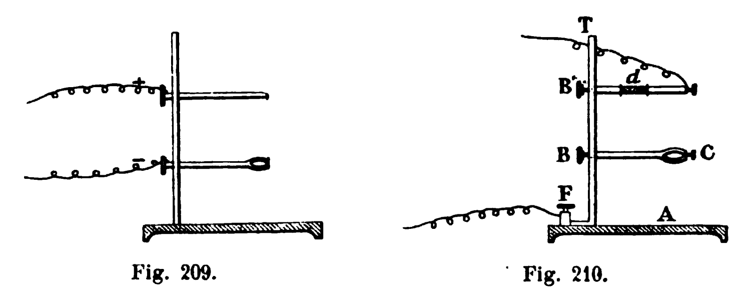


Fig. 209. Fig. 210.

bisulfate de potassium. On est quelquefois amené à employer des procédés spéciaux; ainsi, pour détacher du platine un dépôt d'antimoine, on plonge l'électrode dans de l'acide azotique contenant un peu d'acide tartrique, le métal se dissout en quelques instants. Si l'on a déposé du mercure, il suffit de le volatiliser par une température suffisante.

Chacune des électrodes peut avoir son support, mis en communication avec l'un des pôles du courant; on peut aussi n'avoir qu'un support disposé de façon convenable. Voici deux modèles différents, à titre d'indication :

1° Une tige de verre épais (fig. 209) est fixée sur une planchette; les fils qui conduisent le courant s'accrochent aux bras métalliques, qui servent de soutien aux électrodes et qui peuvent glisser le long de la tige de verre; on les assujettit au moyen de vis de pression;

2° Sur une planchette en bois ou en ébonite A (fig. 210), est fixée une grosse tige de cuivre T, communiquant au moyen d'une borne F, avec l'un des pôles du courant. Un anneau métallique C, en cuivre ou en maillechort, est soudé à l'extrémité d'un bras métallique B. Un second bras B′, destiné à soutenir l'autre électrode, est formé, à sa partie centrale *d*, d'ébonite durcie, grâce à laquelle il n'y a pas de communication entre la partie, qui est en contact avec la tige T, et l'autre extrémité, où l'on accroche le second fil conducteur. Généralement, les pièces en cuivre sont dorées pour éviter leur oxydation.

---

§ 34.

DU COURANT ÉLECTRIQUE

Pour que l'électrolyse ait lieu, il faut que la force électromotrice du courant ait une valeur suffisante ; pour obtenir de bons dépôts, le courant doit avoir une intensité déterminée ; il importe donc de pouvoir mesurer et régler la différence de potentiel et l'intensité.

Quelques mots tout d'abord pour préciser la nature et la grandeur des unités de mesure employées.

Un certain nombre d'unités fondamentales, basées sur les grandeurs : centimètre, gramme, seconde (système CGS), ont été adoptées au Congrès international des Électriciens tenu à Chicago en 1893 ; elles ont l'inconvénient d'être les unes trop grandes, les autres trop petites, pour représenter les grandeurs électriques usitées en électrochimie ; on a donc

dû leur substituer des unités pratiques, multiples ou fractions des précédentes.

L'unité pratique de quantité ou de masse électrique est le *coulomb*, correspondant à la quantité d'électricité qui traverse un circuit pendant une seconde, lorsque l'intensité du courant égale un *ampère*.

L'*ampère*, qui est l'unité d'intensité, dépose, en traversant une solution aqueuse d'azotate d'argent, $1^{mg},18$ de ce métal par seconde. Un ampère-heure correspond à 3.600 coulombs.

L'unité pratique de résistance porte le nom d'*ohm;* elle est représentée par une colonne de mercure à 0° de 106 centimètres de longueur et de 1 millimètre de section.

L'unité pratique de force électromotrice est le *volt;* elle correspond à la force nécessaire pour faire passer un courant d'un ampère dans une résistance égale à un ohm.

Il est enfin une donnée que l'on doit préciser au même titre que l'intensité et la force électromotrice, c'est la *densité* du courant, dont il n'a pas été malheureusement tenu suffisamment compte dans les premiers temps; on peut la définir: l'intensité dans l'unité de section de l'électrolyte; c'est le quotient de l'intensité dans le fil par la surface de l'électrode.

Mesure de la différence de potentiel.

La connaissance de la différence de potentiel est nécessaire, parce que la décomposition électrolytique ne peut avoir lieu que lorsque la force électromotrice du courant est supérieure à la force électromotrice de polarisation des électrodes.

Pour électrolyser un composé donné, il faut employer une force électromotrice déterminée, laquelle est proportionnelle à la chaleur consommée par la formation inverse du composé (Berthelot). L'électrolyse ne devient possible, a ajouté Thomsen, que si la force électromotrice du générateur employé est au moins égale à l'équivalent mécanique de l'action chimique, à laquelle est soumis un équivalent électrochimique du métal

considéré. L'équivalent électrochimique d'un élément est le quotient de son poids atomique par sa valence.

On obtiendrait en volts la force électromotrice nécessaire à la décomposition d'un sel en divisant par 23, 2 le nombre de calories dégagées dans la formation de son équivalent $E = \frac{C}{23,2}$. Enfin, Nourrisson a démontré que, pour tous les haloïdes alcalins dérivant du même acide et pour tous les oxysels, la force électromotrice nécessaire à l'électrolyse est à peu près constante (*C. R.*, 1894, t. CXVIII, p. 190).

Le tableau ci-dessous donne les minima théoriques :

Chlorures alcalins	2,02	volts.
Bromures	1,75	—
Iodures	1,16	—
Oxysels	2,07	—
Sulfate d'argent	0,46	—
— de cuivre	1,23	—
— de fer (ferrique)	1,62	—
— de nickel	1,89	—
— de cobalt	1,95	—
— de cadmium	1,95	—
— de zinc	2,37	—
Azotate d'argent	0,38	—
— de cuivre	1,15	—
Cyanure double d'argent et de potassium	0,34	—

Les instruments servant à mesurer la force électromotrice, pour la plupart compliqués et délicats, conviennent plutôt au physicien qu'au chimiste ; ce sont les électromètres, la boussole des sinus, la boussole des tangentes, les galvanomètres et les électrodynamomètres. Dans le cas d'opérations analytiques, le voltmètre est suffisant. Cet appareil se place toujours en dérivation. Pour les analyses électrolytiques, comme un courant de 2 à 6 volts suffit dans la plupart des cas, le voltmètre sera gradué par dixièmes de volt avec une course maxima de dix unités.

Dans les ouvrages anciens traitant d'analyse électrochimique, la force électromotrice est souvent indiquée en éléments Daniell; or, 1 daniell équivaut à peu près à 1 volt.

Mesure de l'intensité du courant.

Lorsque le courant est trop intense, les dépôts métalliques ne sont pas adhérents et se présentent sous la forme d'écailles et de flocons qu'il n'est pas possible de laver. Il faut donc, pour chaque solution électrolysée, une intensité de courant bien déterminée et, par conséquent, des instruments de mesure et des appareils destinés à faire varier l'intensité.

Les instruments de mesure comprennent les voltmètres et les ampèremètres. Ils doivent évidemment être placés dans le circuit en même temps que l'appareil électrolytique ; en agissant autrement, c'est-à-dire en les mettant d'abord seuls en circuit pour faire la mesure et en insérant ensuite à leur place l'appareil à décomposition, ce dernier serait traversé, non par le courant mesuré au préalable, mais par un autre correspondant à la résistance de l'électrolyte.

Voltmètre à gaz.

Un vase en verre (fig. 211) fixé sur une planchette est traversé à sa partie inférieure par deux fils de platine maintenus en place par une garniture isolante de résine ou de gomme-laque. On remplit le verre d'eau acidulée par l'acide sulfurique et on met les fils en communication avec les conducteurs du courant. On constate aussitôt qu'il se produit un dégagement gazeux autour des fils de platine. En recueillant les bulles dégagées dans des éprouvettes, on peut vérifier que le pôle positif a donné de l'oxygène et le pôle négatif de l'hydrogène. Le mélange de ces deux gaz constitue ce qu'on appelle communément le *gaz détonant* ou *gaz tonnant*.



Fig. 211.

D'après les expériences du professeur Classen, les données du voltmètre à gaz ne sont comparables que si l'acide sulfurique employé a toujours la même concentration et si les élec-

trodes ont les mêmes surfaces et sont à la même distance l'une de l'autre ; avec des appareils de construction différente, Classen obtint des valeurs qui différaient de 25 p. 100 et plus.

Il donna à cet instrument une disposition qui facilite la lecture du volume de gaz dégagé.

Un vase cylindrique en verre V (fig. 212) contient deux lames de platine, mises en communication avec les deux pôles du circuit au moyen de petits fils de platine qui traversent les parois du vase. Le tube abducteur T, assujetti à la partie supérieure du vase V, possède de petites ampoules *a* contenant un peu d'eau ; il se rend sous une éprouvette E graduée en dixièmes de centimètre cube.

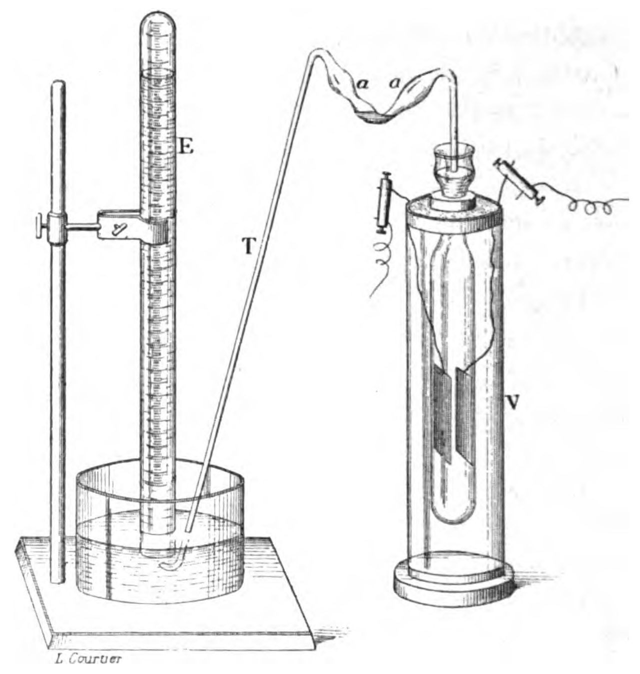


Fig. 212.

Cette éprouvette est remplie d'eau, saturée au préalable de gaz detonant. On note le volume de gaz dégagé pendant un temps connu et on fait la correction habituelle pour le ramener à ce qu'il serait à 0°, sous la pression de 760 millimètres.

Désignons par :

V le volume observé (par minute);
V_0 ce volume, à 0° et 760 m/m;
t la température;
p la pression du gaz;

on a :

$$V_0 = \frac{V}{1 + 0{,}00367\,t} \times \frac{p}{760}.$$

Pour connaître p, il faut déterminer :

h différence des niveaux de l'eau dans l'éprouvette et dans la cuve;
d densité de l'eau saturée de gaz détonant;
D densité du mercure (13,596);
P hauteur barométrique,

$$p = P - \frac{hd}{D},$$

On doit encore tenir compte de l'état hygrométrique de l'air mesuré. La formule devient alors, en appelant f la tension de la vapeur d'eau, connue d'après la température :

$$V_0 = \frac{V}{1 + 0{,}00367\,t} \times \frac{p - f}{760}.$$

Pour en déduire la valeur de l'intensité du courant, il suffit de multiplier V_0 par $\frac{1}{10^{cc},436}$. On sait en effet que 1 ampère fournit $10^{cc},436$ de gaz tonnant par minute, d'où $I = \frac{V_0}{10,436}$.

Le tableau ci-dessous donne le moyen de transformer directement en ampères les indications d'intensité exprimées en centimètres cubes de gaz tonnant par minute :

INTENSITÉ DU COURANT en c.c. de gaz tonnant par minute.	INTENSITÉ DU COURANT en ampères.	INTENSITÉ DU COURANT en c.c. de gaz tonnant par minute.	INTENSITÉ DU COURANT en ampères.
1	0,096	15	1,437
2	0,192	16	1,533
3	0,287	17	1,629
4	0,383	18	1,724
5	0,479	19	1,820
6	0,575	20	1,916
7	0,671	30	2,874
8	0,766	40	3,832
9	0,862	50	4,790
10	0,958	60	5,748
11	1,054	70	6,706
12	1,150	80	7,664
13	1,245	90	8,622
14	1,341	100	9,580

Dans le voltmètre de Classen, les électrodes sont des lames de platine de 31 millimètres de longueur sur 13 millimètres de largeur, distantes de 20 millimètres. Le liquide électrolysé est de l'acide sulfurique pur, étendu, de densité 1,22.

Voltmètre à dépôts métalliques.

La formation de dépôts métalliques permet également de mesurer l'intensité du courant. Désignant par :

- Q la quantité de métal déposée pendant le temps t en grammes;
- E l'équivalent chimique du métal;
- t le temps de l'expérience;
- I l'intensité du courant (en ampères minute),

on a :

$$Q = 0,000621 \times E \times I \times t,$$

$$I = \frac{Q}{0,000621 \times E \times t},$$

$0^{gr},000621$ étant le poids de l'hydrogène mis en liberté pendant une minute par un courant de 1 ampère.

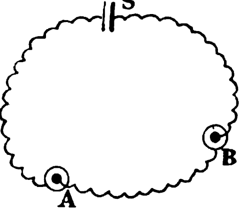


Fig. 213.

Il n'y a donc qu'à disposer à côté de l'appareil à dosage électrolytique A (fig. 213), et dans le même circuit, un autre appareil à dosage B, qui sert d'instrument de mesure contenant une solution d'un sel de cuivre ou d'argent par exemple (ce sont les métaux que l'on emploie généralement pour cet usage) et, au bout d'un certain temps, on pèsera le dépôt obtenu.

Ampèremètres ou ammètres.

Les ampèremètres sont les meilleurs instruments de mesure de l'intensité du courant. Leur petit volume, la commodité de leur emploi, la rapidité de leurs indications et leur faible résistance intérieure, qui permet de les enlever du circuit, sans que pour cela l'intensité du courant varie sensiblement, les recommandent auprès de l'expérimentateur.

Si l'on effectue simultanément plusieurs dosages, on peut, comme nous venons de le dire, insérer l'ampèremètre où le retirer du circuit, pour le transporter d'un appareil à l'autre, sans troubler en aucune façon les opérations qui sont en marche. On se sert du dispositif suivant (fig. 214) : le courant part de l'un des pôles de la source d'électricité S, pour traverser l'appareil à dosage D, puis l'ampèremètre A et arriver à un commutateur C ; de là partent deux fils conducteurs, dont l'un retourne à l'autre pôle de la source, tandis que l'autre *m* rejoint le fil principal en un point *b* placé entre l'appareil à dosage et l'ampèremètre. Pour enlever ce dernier, il suffira de disposer le commutateur de telle sorte que le courant suive le trajet S D *b m* C S.

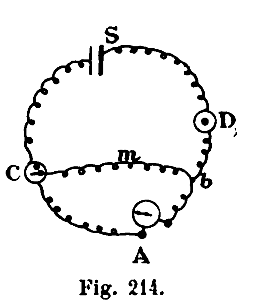


Fig. 214.

Ces appareils, de même que les voltmètres, se placent dans le circuit principal et non en dérivation.

Ampèremètre de M. Lippmann. — Il se compose essentiellement d'un manomètre à mercure (fig. 215) dont les deux branches sont réunies par une partie horizontale placée entre les pôles de deux aimants, qui se touchent par les pôles de même nom.

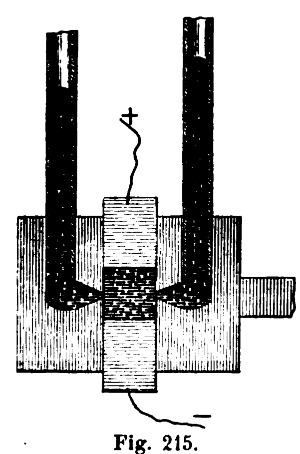
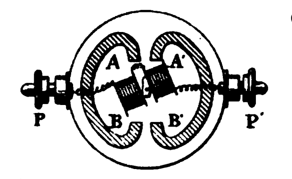


Fig. 215.

Le courant à mesurer traverse perpendiculairement la branche horizontale et l'action électromagnétique développée détermine dans le mercure la formation d'un élément de courant mobile, qui se déplace de telle sorte que cette action soit équilibrée par la pression hydrostatique résultant de la différence de niveau dans les deux branches du manomètre. Les déplacements de mercure sont proportionnels aux intensités. Une division gra-

duée, placée sur la grande branche du manomètre, donne la valeur de l'intensité du courant.

Ampèremètre Deprez et Carpentier. — Deux aimants, en forme de fer à cheval AB et A'B' (fig. 216), entourent deux bobines, entre lesquelles se trouve un petit barreau de fer doux, mobile autour d'un axe. Le passage d'un courant détermine l'oscillation du barreau, qui entraine avec lui une aiguille parcourant un cercle divisé, sur lequel on lit l'intensité. Cet instrument est apériodique; quand un courant le traverse, l'aiguille dévie brusquement et s'arrête, sans osciller, à la division correspondant à l'intensité cherchée. Deux bornes placées sur les côtés de la boîte qui le renferme, sont marquées des signes + et —, indiquant comment il faut accrocher les fils conducteurs.



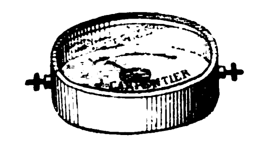


Fig. 216.

On construit des appareils de ce genre non seulement pour les courants qui servent à l'industrie, mais aussi pour ceux, plus faibles, qu'on utilise dans les laboratoires. Il est nécessaire de les faire vérifier de temps en temps, à cause de la variation du magnétisme des aimants.

Réglage de l'intensité du courant.

On peut augmenter ou diminuer l'intensité du courant de plusieurs façons, soit en groupant les éléments de piles ou d'accumulateurs en tension ou en surface, soit en interposant dans le circuit des résistances, soit encore en chauffant ou refroidissant l'électrolyte (p. 746).

L'interposition de résistances, solides ou liquides, est un très bon procédé.

Résistances liquides. — Un manchon de verre V (fig. 217) est fermé à sa partie inférieure par un disque de cuivre D fixé

sur une planchette, et communiquant avec l'un des pôles du circuit. L'autre pôle est relié à une tige de cuivre T, soudée à un disque D' de même métal, et glissant à travers un bouchon, qui ferme l'extrémité supérieure du manchon. Ce dernier est rempli d'une solution saturée de sulfate de cuivre.

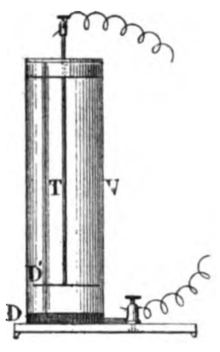


Fig. 217.

Lorsqu'on éloigne ou rapproche le disque mobile du fond du manchon, le courant traverse une épaisseur plus ou moins considérable de liquide, ce qui fait varier son intensité. Pour éviter des phénomènes de polarisation, il est bon que le courant traverse l'appareil en sens contraires d'une expérience à la suivante.

On peut remplacer les parties en cuivre par du zinc et remplir alors le manchon d'une solution saturée de sulfate de zinc.

Résistances solides. — Lorsqu'on fait usage de résistances solides, on fait passer le courant à travers des fils métalliques de longueur ou de finesse variables, qui s'opposent ainsi à son passage avec une énergie plus ou moins considérable, et, par conséquent, font varier l'intensité. Le premier de ces instruments est le rhéocorde de Pouillet (fig. 218), constitué par deux fils fins f, f' en platine ou en maillechort, bien tendus; une petite auge m, remplie de mercure, glisse le long des fils et les met en communication. En déplaçant cette auge, on fait parcourir au courant une longueur plus ou moins grande des fils.

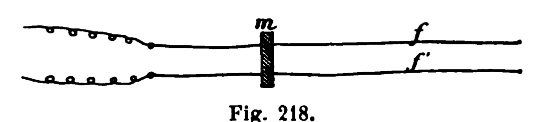


Fig. 218.

Un autre modèle de résistance solide se compose d'un fil métallique roulé en spirale, disposé comme l'indique la figure 219. L'un des pôles du courant étant fixé en b, par exemple,

on place l'autre en b_1, b_2, b_3. Le courant parcourt ainsi des longueurs différentes du fil, comme dans l'appareil précédent.

Les boîtes de résistances se composent d'une série de bobines, de résistance croissante, alignées dans une boîte recouverte d'une plaque de bois ou d'ébonite, sur laquelle sont fixées des bandes de cuivre épais. A chacune de ces bandes correspondent la fin d'une bobine et le commencement de la suivante ; on peut les réunir au moyen de broches métalliques à manche isolant. Quand toutes les broches sont en place, le courant traverse les bandes de cuivre, qui n'opposent qu'une résistance nulle. Si l'on enlève une ou plusieurs broches, le courant est obligé de traverser les bobines placées au-dessous. Les résistances des bobines sont graduées d'une façon analogue à celle des boîtes de poids, ce qui permet d'obtenir un grand nombre d'intensités avec un même courant. Le défaut de ces appareils réside dans la facilité d'oxydation des broches et des contacts.

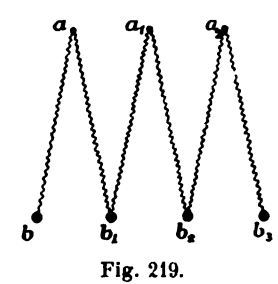
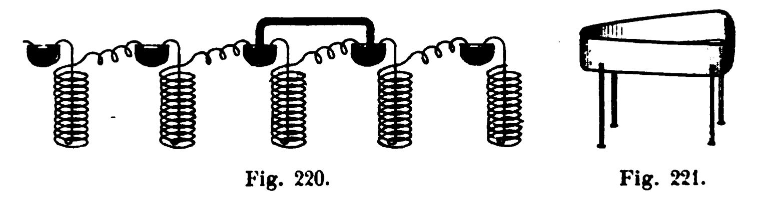


Fig. 219.

On se sert aussi de pots en verre ou en porcelaine (fig. 220) remplis de mercure et auxquels on accroche des fils de résistance connue. Pour supprimer des résistances, on joint les godets qui y correspondent avec des ponts métalliques en gros fils.


Fig. 220. Fig. 221.

Température. — On peut encore (comme il est dit page 744) diminuer la résistance opposée par l'électrolyte et, par suite, activer la formation des dépôts, en chauffant les solutions soumises au courant. L'appareil, dans lequel s'opère la décomposition, est plongé dans une sorte de petite baignoire contenant de l'eau (fig. 221), dont on élève la température au moyen

d'une lampe à alcool. Il faut toujours se servir d'un bain-marie, pour que l'échauffement de l'électrolyte soit uniforme dans toute sa masse. On ne dépasse pas une température de 75° à 80°. La résistance opposée au courant est ainsi diminuée de 2 p. 100 de sa valeur environ.

---

§ 35.

DES DÉPÔTS MÉTALLIQUES

La formation des dépôts métalliques est indiquée par le changement de couleur des électrodes; la plupart des métaux donnent des enduits blancs ou d'un blanc légèrement teinté de gris ou de bleu; l'or et le cuivre ont une couleur caractéristique, jaune pour le premier, rouge clair pour le second; les peroxydes de plomb et de manganèse, qui se déposent sur l'électrode positive, sont bruns.

Pour se rendre compte de la fin d'une opération, on prélève à l'aide d'un tube capillaire une goutte de liquide, qu'on traite sur un verre de montre par un réactif approprié. On peut encore, et plus simplement, ajouter une petite quantité d'eau distillée à l'électrolyte et voir, au bout de quelques minutes, si la portion d'électrode nouvellement mouillée s'est couverte d'un enduit.

Quand l'opération est achevée, il faut laver et peser les dépôts obtenus. Le lavage ne peut se faire que lorsque le métal adhère fortement à l'électrode, c'est-à-dire quand le courant électrique avait une intensité convenable. Lorsque le courant est trop intense, le dépôt métallique a une texture un peu

grossière et se détache facilement sous forme de plaques ou d'écailles, qui rendent le lavage impossible.

Le liquide acide restant dans l'électrolyte attaquerait et redissoudrait une partie du dépôt, si l'on effectuait le lavage des électrodes après avoir interrompu le courant. Il faut donc, *sans interrompre le passage du courant*, soulever l'électrode hors du liquide et l'arroser rapidement d'eau distillée.

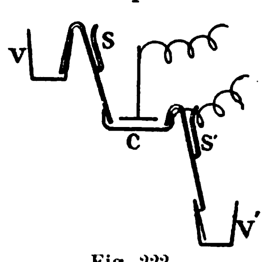


Fig. 222.

Classen a imaginé une disposition permettant de faire de bons lavages d'une façon automatique et convenant spécialement à la forme d'électrodes qu'il préconise. Un siphon S (fig. 222) plonge dans un verre V rempli d'eau distillée et amène cette eau dans la capsule C, où s'est opérée la décomposition. Un autre siphon S', de même débit que le premier, conduit le liquide de la capsule dans un récipient V' placé au-dessous. Les deux siphons étant amorcés, l'eau du verre V remplace peu à peu le liquide électrolysé et lave le dépôt, tandis que le courant continue à passer.

Après avoir lavé à l'eau, on enlève l'électrode recouverte de dépôt et on la lave à l'alcool concentré, qui empêche l'oxydation du métal; il n'y a plus qu'à sécher sur une plaque de fer chaud ou à l'étuve, vers 80° à 85°, laisser refroidir sous l'exsiccateur et peser. Lorsqu'on fait un dosage de mercure, on ne peut pas se servir de l'étuve à cause de la volatilisation de ce métal; il faut alors dessécher dans le vide ou dans l'exsiccateur à acide sulfurique.

Après avoir pesé les dépôts, on les enlève de l'électrode, en les dissolvant dans un liquide convenable; le plus souvent, on emploie les acides. Il faut éviter l'eau régale, qui attaque le platine; éviter aussi de gratter l'électrode, qui pourrait se trouver rayée ou déformée.

Les dépôts d'antimoine se dissolvent rapidement (comme il a été dit page 735) dans l'acide azotique renfermant un peu d'acide tartrique. Le mercure s'enlève en portant l'électrode

au rouge. Quand on veut faire des dosages d'or, de palladium, de platine, il faut avoir soin de recouvrir au préalable l'électrode d'un métal facilement soluble, soit de cuivre ou d'argent; lorsque l'électrolyse est terminée, on lave à l'acide azotique, qui dissout le dépôt d'argent ou de cuivre, et les autres métaux (or, platine, etc.) se détachent à l'état de paillettes. Cette opération n'a pas la même importance, quand on a déposé du platine au lieu d'or ou de palladium; car, si on la néglige, l'électrode augmente simplement d'épaisseur et de poids.

L'appareil électrolytique complet doit donc comprendre (fig. 223) : 1° une source électrique S; 2° un appareil de mesure du courant A; 3° un appareil R servant à faire varier la résistance opposée au courant et, par suite, l'intensité de ce dernier (résistance solide ou liquide); 4° l'appareil à décomposition D.

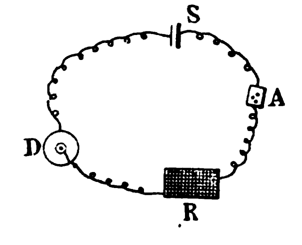


Fig. 223.

Dans certaines opérations, telles que l'oxydation des sulfures ou des arséniures métalliques par l'action simultanée de la potasse en fusion et du courant électrique (Frankel, 1891), l'attaque du fer chromé dans ces mêmes conditions, etc., il est nécessaire de renverser le courant à la fin de l'expérience. On dispose alors dans le circuit un commutateur- inverseur de courant, celui de Ruhmkorff par exemple. Il se compose d'un cylindre d'ébonite tournant autour d'un axe en laiton, séparé en deux parties, qui communiquent respectivement, au moyen de vis traversant la matière isolante, avec deux lames de laiton placées sur le cylindre et diamétralement opposées. Ces lames sont mises en relation avec les pôles de la source d'électricité. Deux ressorts verticaux, placés de chaque côté du cylindre, sont reliés à deux bornes, auxquelles aboutissent les deux extrémités du circuit. Suivant la position du cylindre, le courant est ouvert ou fermé et traverse le circuit dans un sens ou dans l'autre, selon que la manette fixée au cylindre est à droite ou à gauche.

Action du courant sur les divers genres de solutions métalliques (1).

Les corps contenant le fluor, le chlore, le brome, l'iode, l'oxygène et le soufre sont seuls susceptibles d'électrolysation.

Acétates. — Par l'électrolyse de l'acide acétique étendu de deux fois son volume d'eau, E. Bourgeois a obtenu de l'hydrogène au pôle négatif et, au pôle positif, un mélange d'oxygène et d'anhydride carbonique avec de petites quantités d'oxyde de carbone.

Renard, traitant un mélange d'acide acétique, d'eau et d'acide sulfurique, a obtenu de l'acide formique, de l'anhydride carbonique et un peu d'oxyde de carbone.

Une dissolution d'acétate de potassium a donné, au pôle positif, de l'anhydride carbonique et de l'oxyde de carbone et, au pôle négatif, de la potasse et de l'hydrogène (Bourgoin). Kolbe et Kempf ont obtenu, avec une solution concentrée, de l'hydrogène et de la potasse au pôle négatif et un mélange d'acétate, de formiate et de carbonate de méthyle, de l'anhydride carbonique, de l'éthane et de l'éthylène au pôle positif.

Azotates. — L'acide azotique tend à donner de l'hydrogène libre et un groupement acide, qui décompose l'eau :

$$2AzO^3H = 2H + 2AzO^3,$$
$$2AzO^3 + H^2O = 2AzO^3H + O\ ;$$

l'hydrogène naissant réagit à son tour sur l'acide azotique de la solution et forme de l'ammoniaque, qui se combine avec l'acide en excès :

$$AzO^3H + 8H = AzH^3 + 3H^2O.$$

Il faut souvent ajouter quelques gouttes d'acide azotique dans le bain, pour le ramener à l'état normal et avoir une liqueur acide et non pas ammoniacale.

(1) Nous avons emprunté à l'ouvrage de M. Donato Tommasi un grand nombre de citations relatives à ce chapitre.

En présence d'acide sulfurique ou d'un sulfate en quantité suffisante, la transformation de l'acide azotique en ammoniaque peut être complète.

L'oxygène dégagé à l'électrode positive peut agir sur le métal, pour donner un peroxyde qui se dépose sur l'anode; ainsi pour le plomb, par exemple :

$$Pb(AzO^3)^2 + O + H^2O = PbO^2 + 2AzO^3H.$$

Le manganèse, le bismuth, etc. peuvent donner lieu à des réactions analogues (1).

Azotites. — Une dissolution d'azotite de potassium est réduite à l'état d'ammoniaque (D. Tommasi, 1879).

Bromures et iodures. — Par l'électrolyse des solutions de bromures ou d'iodures alcalins ou alcalino-terreux le brome et l'iode sont séparés avec formation de bromates ou d'iodates, surtout si les solutions sont concentrées.

En présence d'alcali libre, il ne se produit que des bromates, ou des iodates.

Les bromures et iodures insolubles, mis en suspension dans l'eau acidulée d'acide sulfurique ou azotique, donnent l'halogène au pôle positif et le métal au pôle négatif (Luckow, 1880).

Chloratès. — La solution d'acide chlorique donne de l'hydrogène au pôle négatif et de l'oxygène mélangé de chlore au pôle positif, avec formation d'acide perchlorique.

Le chlorate de potassium donne, avec des électrodes en platine, du perchlorate au pôle positif (D. Tommasi, 1877).

Le chlorate d'argent, en solution acidulée d'acide chlorique, donne avec une anode en argent, un dépôt de métal au pôle négatif et du peroxyde d'argent sur le pôle positif, ce qui arrête le courant (G. Gore).

Chlorures. — L'acide chlorhydrique est décomposé par le courant en chlore et hydrogène; Bunsen et Roscoe ont obtenu,

(1) *Analyse électrolytique quantitative*, par Classen et Blas (Louvain, 1886).

avec l'acide de densité 1,148, des mélanges égaux des deux gaz : $HCl = Cl + H$; mais le chlore libre réagit sur les éléments de l'eau et donne naissance à divers composés oxygénés du chlore (acides hypochloreux, chlorique et perchlorique).

Le produit final de la décomposition peut être seulement de l'acide perchlorique (Riche, 1858).

Le chlorure de potassium, en solution étendue, donne de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène au pôle positif ; de la potasse et de l'hydrogène au pôle négatif.

Le chlorure de sodium donne, à l'anode, du chlore ; à la cathode, de l'hydrogène et de la soude (Higgins et Draper).

Les chlorures des métaux non alcalins donnent le métal à la cathode et du chlore à l'anode :

$$CuCl^2 = Cl^2 + Cu.$$

Cette formation du chlore empêche de se servir des chlorures pour les dosages électrolytiques, à cause de l'attaque qui se produirait sur le platine.

Cyanures. — Les cyanures et les sulfocyanures se prêtent bien à l'analyse électrolytique de certains métaux à l'état de sels double. On additionne les solutions métalliques de cyanure ou de sulfocyanure de potassium ou d'ammonium, jusqu'à disparition du précipité qui se forme tout d'abord, et l'on soumet au courant.

Oxalates. — L'acide oxalique se décompose sous l'influence du courant, en anhydride carbonique à l'anode et hydrogène à la cathode :

$$C^2O^4H^2 = 2CO^2 + H^2.$$

On est obligé d'entretenir la liqueur oxalique en ajoutant de temps en temps quelques centimètres cubes de solution oxalique.

L'oxalate de potassium donne, suivant Classen, les réactions suivantes :

$$C^2O^4K^2 = 2CO^2 \text{ (à l'anode)} + K^2 \text{ (à la cathode)},$$
$$K^2 + 2H^2O = 2KOH + 2H \text{ (à la cathode)},$$
$$2KOH + 2CO^2 = 2CO^3KH.$$

L'oxalate d'ammonium donne de l'hydrogène et de l'hydrocarbonate d'ammonium; ce dernier se dédouble ensuite en anhydride carbonique et ammoniaque.

Les oxalates doubles ont été recommandés par Classen, qui a basé sur leur emploi exclusif le dosage de presque tous les métaux.

Sulfates. — D'après Bourgoin (1869), l'électrolyse du sulfate de potassium donne lieu aux réactions suivantes :

$$SO^4K^2 = SO^4 + K^2,$$
$$SO^4 + 3H^2O = SO^4H^2, 2H^2O + O \text{ (à l'anode)},$$
$$K^2 + 2H^2O = 2KOH + H^2 \text{ (à la cathode)}.$$

Le sulfate d'ammonium donne de l'oxygène à l'anode, et un mélange d'hydrogène et d'ammoniaque à la cathode :

$$SO^4(AzH^4)^2 = SO^4 + 2(AzH^4),$$
$$SO^4 + 3H^2O = SO^4H^2, 2H^2O + O \text{ (à l'anode)},$$
$$2AzH^4 = 2AzH^3 + H^2 \text{ (à la cathode)}.$$

Le sulfate de cuivre donne de l'oxygène à l'anode et du cuivre métallique à la cathode :

$$SO^4Cu = SO^4 + Cu,$$
$$SO^4 + 3H^2O = SO^4H^2, 2H^2O + O \text{ (à l'anode)}.$$

Les solutions le plus généralement employées pour les dosages électrolytiques sont : les sulfates, les azotates, les cyanures et sulfocyanures doubles, les oxalates, et quelquefois les sulfures; l'emploi des phosphates et des pyrophosphates doubles et le dosage de certains métaux à l'état d'amalgames, ont été indiqués par quelques auteurs.

L'addition de divers réactifs aux électrolytes dans le cours d'une analyse est souvent indispensable pour les ramener à leur état normal et diminuer leur résistance; ainsi, l'acide azotique se transformant en ammoniaque, on devra ajouter de temps en temps quelques gouttes de cet acide; il en sera de même pour l'acide oxalique se décomposant en hydrogène et anhydride carbonique; enfin, l'introduction de divers sels et notamment du sulfate d'ammonium à la fin des opérations permettra de diminuer la résistance du liquide au passage du

courant. Lorsque nous traiterons du dosage des métaux en particulier, nous indiquerons les méthodes qui conduisent aux meilleurs résultats.

Dispositions à donner aux appareils pour le dosage d'un ou plusieurs métaux.

1° *On n'a qu'un seul dosage à faire sur un seul métal.* — Il suffira de prendre une source électrique, dont le potentiel dépasse la force électromotrice de polarisation des électrodes plongées dans la solution métallique à analyser.

Les appareils seront disposés comme l'indique la figure 223, page 749.

2° *On a plusieurs dosages à faire sur un même métal dans plusieurs vases.* — La source électrique remplissant la condition ci-dessus, toutes les électrodes positives seront reliées au pôle positif de la source et toutes les électrodes négatives au pôle négatif (fig. 224).

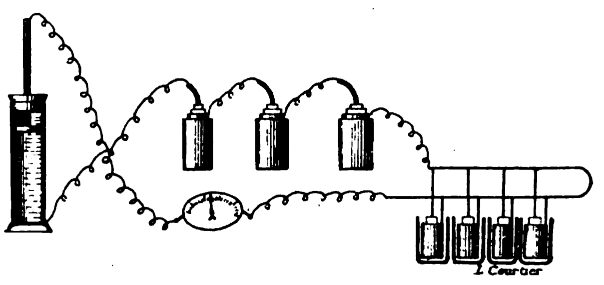


Fig. 224.

3° *On a plusieurs métaux exigeant des courants d'intensité différente dans plusieurs vases.* — La différence de potentiel dans la source électrique sera supérieure à la force électromotrice maximum de polarisation des électrodes dans les diverses solutions. Le courant traversant un long fil, on dispose les divers appareils de telle sorte que le pôle négatif d'un

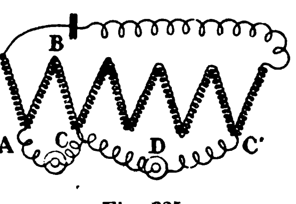


Fig. 225.

électrolyte étant en A, par exemple (fig. 225), son pôle positif soit en C, la portion de fil ABC ayant une résistance telle que l'intensité du courant traversant l'électrolyte puisse déposer le métal. Un autre appareil D aura ses pôles en CC′ et ainsi de suite.

4° *On a à séparer de la même solution des métaux différents, à doser plusieurs métaux dans une solution unique.* — Soit par exemple à doser l'argent, le cuivre et le nickel contenus dans une solution unique.

La différence de potentiel de la source électrique sera supérieure à la force électromotrice minima du métal pour lequel cette force électromotrice est la plus grande. Dans l'exemple ci-dessus, les forces électromotrices minima des divers métaux étant 0v56 pour l'argent, 1v23 pour le cuivre et 1v89 pour le nickel, la différence de potentiel de la source devra être supérieure à ce dernier chiffre.

Par l'interposition dans le circuit d'une résistance suffisante, on produira tout d'abord un courant de faible intensité pour déposer l'argent, qu'on pèse. L'électrode étant nettoyée, on augmente l'intensité du courant, en diminuant la résistance, pour déposer le cuivre, que l'on pèse à son tour. Finalement, on fait déposer le nickel par une nouvelle augmentation d'intensité.

CHAPITRE XII

DOSAGES

PAR LES

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES

§ 36.

GÉNÉRALITÉS

Rapppelons tout d'abord, en quelques mots, le principe général des essais volumétriques, déjà énoncé dans l'Introduction de cet ouvrage.

Au lieu de déterminer par la balance le poids de l'élément cherché, on se sert d'un réactif titré à l'avance, c'est-à-dire dont on connaît exactement le poids pour un volume donné de la solution qui le contient ; on provoque au sein du liquide une transformation, dont la fin est marquée par un phénomène très sensible, et, mesurant alors la quantité du réactif, qui a été employé pour produire cette transformation, on calcule, d'après son volume, la proportion correspondante de l'élément à doser.

Méthode directe et méthode par reste. — Il y a deux façons d'opérer :

On peut ajouter peu à peu le réactif jusqu'à ce que la transformation soit opérée ; la quantité de réactif que l'on mesure sur la burette est alors précisement proportionnelle à la quantité du corps à doser ; on a coutume de dire que l'on a procédé alors par la *méthode directe*.

On peut, au contraire, ajouter de prime abord dans la dissolution une quantité de réactif plus que suffisante, mais exactement mesurée, pour déterminer, au moyen d'une autre liqueur titrée, la proportion du premier réactif qui s'est trouvée en excès et n'a pas été décomposée. En fixant ainsi ce qui reste de la première liqueur titrée, employée en quantité connue, on a, par différence, la quantité utilisée et, comme conséquence, la proportion de la substance cherchée. C'est ce qu'on appelle la *méthode par reste*.

La première est sans doute plus simple et, n'exigeant qu'une seule lecture de volume au lieu de deux, présente moins de chances d'erreur que la seconde, pourvu que les réactions soient également nettes ; mais la méthode directe n'est pas toujours applicable, soit que la transformation de la substance à doser ne devienne complète qu'après un temps plus ou moins long, soit qu'elle exige la présence d'un excès de réactif, soit encore qu'elle ne s'accuse par aucun phénomène bien apparent et bien net. Il faut alors nécessairement recourir à la méthode par reste.

Dans d'autres cas, au contraire, on pourra adopter à volonté l'une ou l'autre, en considération des avantages respectifs des deux modes de dosage.

On est souvent conduit à remplacer le dosage d'un élément, difficile à déterminer lui-même, par celui, plus facile, d'un autre élément qui lui est combiné, si leurs proportions sont liées entre elles d'une façon rigoureuse. C'est sur ce principe que sont fondés le dosage de la chaux après précipitation à l'état d'oxalate, celui de la potasse insolubilisée d'abord sous forme d'hyposulfite double de bismuth ou de potassium, etc.; malgré cet intermédiaire, on considère le dosage ainsi fait comme appartenant à la *méthode directe*, parce que le volume de

la liqueur titrée à employer est toujours proportionnel à la quantité de l'élément à déterminer.

C'est encore, et pour la même raison, de la méthode directe que relèverait une analyse faite avec plusieurs transformations intermédiaires, pourvu que le corps réellement dosé fût toujours en quantité proportionnelle au corps que l'on se proposait d'évaluer.

Ainsi les peroxydes de manganèse, de nickel, de cobalt, etc. et les acides chlorique, perchlorique, chromique, etc., chauffés avec de l'acide chlorhydrique, dégagent une quantité de chlore qui est, pour chacun de ces corps, dans un rapport bien déterminé avec la quantité d'oxygène qu'ils contenaient et, par suite, avec la proportion du composé oxygéné lui-même; on pourra donc évaluer ce composé d'après le chlore, dégagé; celui-ci, à son tour, peut être connu d'après la quantité d'iode qu'il met en liberté en agissant sur l'iodure de potassium; enfin, l'iode libre sera apprécié exactement au moyen d'une liqueur titrée d'hyposulfite de sodium, en présence d'empois d'amidon, et l'on pourra employer, pour cela, soit la *méthode directe*, en ajoutant l'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration de l'iodure d'amidon, soit la méthode *par reste*, en ajoutant un excès d'hyposulfite et versant ensuite une liqueur titrée d'iode, jusqu'à apparition de la couleur bleue de l'iodure d'amidon. Malgré le nombre des réactions intermédiaires, un pareil dosage pourra donner des résultats satisfaisants à cause de la précision du dosage final.

Qualités à rechercher. — Les principales qualités d'une méthode de dosage volumétrique sont la *netteté* et la *constance* de la réaction finale et, autant que possible, la *simplicité* des opérations.

Il importe, avant tout, que l'on puisse saisir nettement l'instant précis où la réaction est achevée, afin de connaître exactement le volume du réactif titré nécessaire pour la produire.

A un même volume de réactif doit correspondre invariablement une même proportion du corps à doser et cela, autant

que possible, dans des conditions faciles à reproduire de température, de dilution, etc. Il faut se tenir en garde contre les procédés, qui, tout en se fondant sur une réaction finale bien apparente, seraient sensiblement affectés dans leur exactitude par une concentration ou une dilution plus ou moins grande des liqueurs, par un degré variable d'acidité, par une température plus ou moins élevée. Il importe, tout au moins, que ces conditions puissent varier dans d'assez larges limites, sans altérer le dosage que l'on a en vue.

La simplicité des opérations est à rechercher autant que possible, mais à condition qu'elle ne s'achète pas aux dépens des qualités précédentes.

La réaction finale peut être produite par le réactif titré lui-même, s'il communique à la solution une coloration visiblement différente avant et après la transformation ; c'est ce qui arrive, lorsqu'on emploie comme oxydant le permanganate de potassium, dont un léger excès s'annonce par une coloration rose persistante, ou l'iode, qui donne une coloration brune; mais, le plus souvent, il faut recourir à un *indicateur* ou *témoin* pour rendre le phénomène plus sensible.

C'est ainsi qu'au lieu de la coloration jaune à peine visible, communiquée par quelques traces d'iode libre, on préfère en général la coloration bleue, incomparablement plus sensible, que ces mêmes traces d'iode produisent, lorsqu'on a ajouté au liquide quelques gouttes d'empois d'amidon.

Dans d'autres cas, l'emploi d'un indicateur est tout à fait indipensable pour saisir la fin de la réaction. C'est ce qui arrive notamment pour la saturation des acides ou des bases.

Indicateurs. — Les meilleures substances indicatrices sont celles que l'on peut ajouter dans la solution même et qui changent très vite et très nettement de couleur, pour la plus faible addition de réactif, dès que l'opération est achevée.

Il suffit alors d'observer avec soin le vase où l'on fait tomber graduellement la liqueur titrée, pour être averti de la

fin de la réaction sans aucun retard et sans aucune manipulation spéciale.

Mais certains indicateurs ne peuvent pas être employés de cette façon, soit parce qu'ils sont insolubles, soit à cause de la réaction qu'ils produiraient eux-mêmes dans le liquide, si on les y introduisait. On doit alors, au moyen de la baguette de verre qui sert à agiter les liqueurs dans le verre d'essai, porter une goutte du liquide au contact de l'indicateur et en observer l'effet. Il peut même être nécessaire de laisser reposer le liquide dans le verre, pour que l'agitateur n'emporte pas de précipité, mais seulement une goutte de liquide clarifié. — On conçoit aisément que l'opération ainsi conduite soit plus lente, exige plus d'expérience et d'habileté de la part de l'opérateur, et qu'enfin elle soit un peu moins précise dans ses résultats, à raison de la faible quantité de liquide que l'on met en contact avec l'indicateur. Aussi ne recourt-on, en général, au *procédé par touche*, que s'il n'est pas possible de mettre l'indicateur dans le liquide à essayer.

Solutions titrées.

L'exactitude des méthodes volumétriques repose en partie sur la bonne préparation des solutions titrées ; il importe donc d'apporter les soins nécessaires, soit pour la pesée du réactif pur qui doit être employé, soit dans le mesurage du volume de liquide.

On peut suivre deux méthodes différentes pour la préparation des liqueurs titrées :

Lorsque ces méthodes étaient encore peu répandues, on avait une solution spéciale pour chaque genre d'essai et on lui donnait alors un degré de concentration tel, qu'en prenant un nombre entier de grammes de la substance à analyser, la lecture du volume de liqueur fît connaître directement en centièmes la proportion de l'élément cherché.

Cela se fait encore et avec raison dans les laboratoires, qui ne s'occupent que d'un petit nombre de substances différentes

et qui n'ont pas besoin de multiplier leurs solutions d'épreuve.

Mais dans ceux, au contraire, où se font des recherches variées par des méthodes volumétriques, le nombre des solutions à préparer, à conserver et à vérifier au besoin serait devenu beaucoup trop considérable ; aussi a-t-on pris le parti de préparer toutes les solutions titrées d'après un type unique, en prenant pour base le poids équivalent de chacun des réactifs. Le Dr Mohr, qui a beaucoup contribué à la vulgarisation de ce système, croit que c'est à J. Joseph Griffin, de Londres, qu'il en faut attribuer la première idée.

Suivant ce mode rationnel de préparation, chaque litre de *liqueur titrée normale* doit renfermer un équivalent du réactif exprimé en grammes ,ou, en d'autres termes, le poids moléculaire divisé par le chiffre qui exprime l'atomicité du corps. D'autres liqueurs ne renfermeront, par litre, que 1/10 d'équivalent et seront appelées *liqueurs décimes* ou *décinormales;* on emploie même quelquefois des liqueurs *centinormales*. Les premières servent pour les dosages courants et les dernières pour des opérations plus délicates.

Avec les solutions ainsi préparées, on peut, dans bien des cas, trouver la proportion de l'élément cherché aussi simplement qu'avec les solutions spéciales, dont 1 centimètre cube, par exemple, correspond à 1 centigramme de la substance cherchée. Il suffit, pour cela, que l'on prenne de la matière à essayer un poids égal à 1/10 de l'équivalent de cette matière. Ainsi 40 étant l'équivalent ou molécule monovalente de l'hydrate de soude, ou 53 celui du carbonate de sodium anhydre, si l'on dissout dans l'eau 4gr,0 de soude ou 5gr,3 de carbonate, il faudra, pour saturer le liquide exactement,1/10 d'équivalent d'acide sulfurique ou 100 centimètres cubes de sa solution normale. Si la saturation se produit, lorsque l'on a versé 94 centimètres cubes de cette solution normale, c'est que la matière ne contenait que 94 p. 100 de soude hydratée ou carbonatée pure.

Le résultat sera également simple avec une liqueur décinormale, si l'on prend pour l'expérience un poids de matière

égal à 1/100 de son équivalent. Les centimètres cubes exprimeront encore en centièmes la proportion de substance pure qu'elle contient.

Au lieu de chercher la proportion p. 100 de substance pure, supposons que l'on veuille connaître la *quantité* contenue dans un poids de matière ou dans un volume de solution déterminée mis en expérience, on y arrivera par un simple calcul de proportions.

S'il a fallu 72 centimètres cubes de liqueur sulfurique normale pour faire la saturation du carbonate de sodium à déterminer, on trouvera le poids x de celui-ci en disant : 100 centimètres cubes d'acide normal correspondraient à $5^{gr},3$ de carbonate de sodium pur ; par conséquent : $\frac{x}{5,3} = \frac{72}{100}$, d'où : $x = \frac{5,3 \times 72}{100} = 3^{gr},816$.

L'emploi des liqueurs normales et déci-normales ne complique donc pas sensiblement le calcul des résultats, et il a ce très grand avantage, que les solutions des divers réactifs se correspondent volume à volume, si elles sont du même degré de valence. Ainsi 1 centimètre cube de solution normale monovalente de soude Na O H (à 40 grammes par litre) saturera 1 centimètre cube de solution monovalente d'acide chlorhydrique HCl (à $36^{gr},5$ par litre) ou d'acide sulfurique $\frac{SO^4H^2}{2}$ (à 49 grammes par litre).

Si les poids moléculaires n'ont pas été ramenés à l'unité d'atomicité, on obtient des solutions polyvalentes multiples des précédentes ; tel serait le cas, si, au lieu de prendre 1/2 molécule d'acide sulfurique bivalent $\frac{SO^4H^2}{2} = 49$ grammes, on employait la molécule entière $SO^4H^2 = 98$ grammes. Les solutions normales monovalentes sont exclusivement employées.

§ 37.

INSTRUMENTS POUR LES OPÉRATIONS VOLUMÉTRIQUES

BURETTES

L'instrument indispensable à toute détermination volumétrique est la *burette*, dont il existe un très grand nombre de modèles.

La plus simple et l'une des plus commodes est celle de *Mohr*.

Elle consiste en un tube de verre partagé en cinquièmes ou

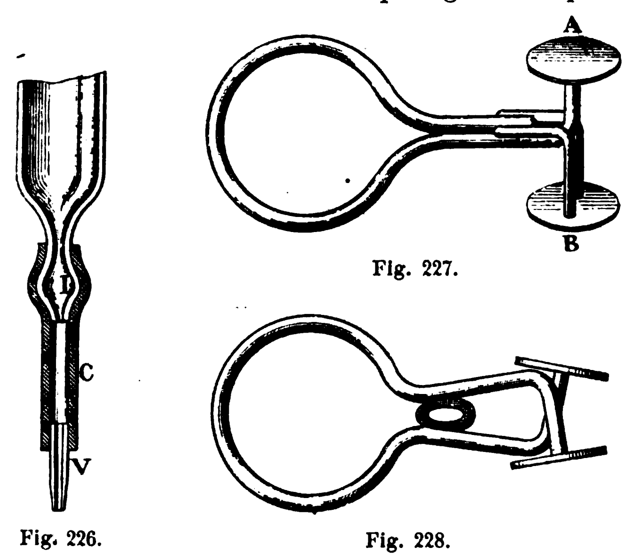


Fig. 226. Fig. 227. Fig. 228.

dixièmes de centimètre cube et possédant, en général, une capacité de 10 à 50 centimètres cubes. La partie inférieure I

(fig. 226), étirée et légèrement renflée, soutient un petit tube de caoutchouc C de 3 à 4 centimètres de longueur, terminé par un bout de tube de verre effilé V.

Le tube de caoutchouc est serré en son milieu à l'aide d'une pince à ressort (fig. 227), que l'on peut ouvrir très facilement par une simple pression exercée avec les doigts sur les petits disques A et B. La figure 228 représente en coupe la pince desserrée et le tube de caoutchouc entr'ouvert.

L'extrémité supérieure de la burette est souvent évasée en forme d'entonnoir pour faciliter l'introduction des réactifs titrés ; dans ce cas, on a soin d'y poser un verre de montre afin d'empêcher les poussières de tomber dans l'intérieur ; d'autres fois, la burette est rigoureusement cylindrique jusqu'au sommet ; on en coiffe alors l'extrémité par un petit tube d'essai retourné de diamètre un peu plus grand (fig. 229).

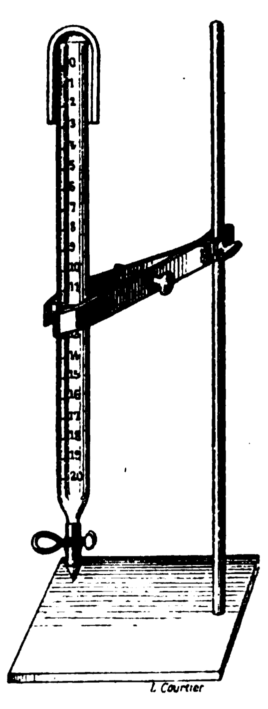


Fig. 229.

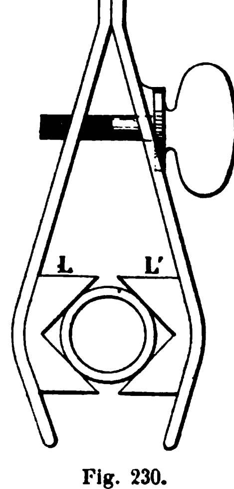


Fig. 230.

La burette est soutenue verticalement par un support spécial, dont la forme peut varier. On veillera soigneusement à ce que le tube de verre gradué ne se trouve jamais serré directement par les mâchoires en bois ou en fer qui constituent le support ; dans ce but, on disposera de chaque côté de la burette, à l'endroit où elle est soutenue, deux morceaux de liège LL′ (fig. 230) échancrés à la râpe, de façon à constituer deux angles dièdres droits laissant entre eux un vide rectan-

gulaire, où se placeront sans danger de rupture les burettes de diamètres différents.

L'ensemble constitué par la burette et son support est représenté dans la figure 229.

L'usage de burettes à robinet de verre tend à prévaloir aujourd'hui ; leur emploi s'impose pour les solutions d'iode, de permanganate, etc., qui peuvent être altérées par le contact du caoutchouc ; mais il présente plutôt des inconvénients pour les solutions alcalines. Le tube d'écoulement à robinet sera tantôt vertical, tantôt recourbé horizontalement.

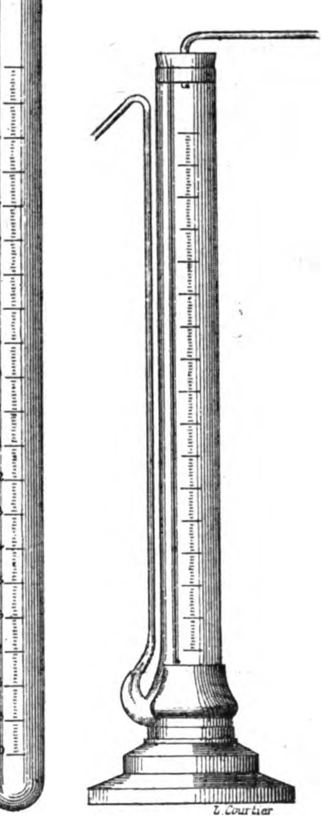


Fig. 231. Fig. 232.

Une burette également très employée est celle de *Gay-Lussac*. Elle est formée de deux tubes parallèles bien calibrés, soudés par leur partie inférieure (fig. 231) ; l'un d'eux, large et droit, porte les divisions volumétriques ; l'autre, étroit et recourbé à sa partie supérieure, sert à l'écoulement du liquide. Cette burette est tenue à la main pendant le titrage, ce qui présente l'inconvénient d'échauffer la solution titrée et de produire ainsi un accroissement de volume. L'écoulement du liquide se règle moins facilement que dans la burette à caoutchouc ou à robinet. Pour le provoquer, on incline la burette en la tenant avec la main droite vers le milieu de sa longueur. Les premières

gouttes se succèdent très rapidement, puis l'écoulement devient de plus en plus difficile, à mesure que l'appareil se vide. Souvent, à la faveur d'un moment d'arrêt, une petite colonne d'air s'isole à l'extrémité du tube et s'oppose à la marche du liquide; on doit alors la faire disparaître en soufflant dans le tube étroit ou aspirant par le tube large, tout en relevant l'orifice d'écoulement.

L'appareil est plus fragile et se nettoie plus difficilement que celui de Mohr.

Geissler de Bonn a voulu éviter cette fragilité en plaçant le tube étroit dans l'intérieur du tube large, mais cela augmente encore la difficulté de nettoyage.

Enfin *Mohr* a conseillé de produire l'écoulement en soufflant avec une poire ou avec la bouche par l'ouverture supérieure de la burette à l'aide d'un petit tube fixé dans un bouchon fermant le tube gradué. La burette est alors placée sur un pied en bois, comme le montre la figure 232; elle reste toujours verticale.

Remplissage des burettes. — Les liqueurs alcalines, le permanganate et quelques autres solutions titrées moussent très souvent ou entraînent avec elles des bulles d'air, qui restent fixées aux parois, lorsqu'on les introduit dans les burettes sans précautions spéciales.

Fig. 233.

On évite cet inconvénient par l'emploi d'un petit entonnoir en verre, dont on a légèrement courbé l'extrémité, de façon que, étant placé sur la burette, cette extrémité arrive en contact avec les parois, le long desquelles le réactif s'écoulera lentement et régulièrement. On remplit ainsi jusqu'au-dessus du trait marqué 0, puis on ouvre rapidement le robinet ou l'on desserre brusquement la pince, de façon à produire le départ subit d'une petite portion de la liqueur, ce qui chasse complètement l'air du tube d'écoulement. L'ouverture est aussitôt refermée, puis, agissant avec précaution sur le robinet ou la pince, on amène le niveau du liquide en face du 0 de la graduation.

Lecture du niveau. — Cette lecture est très importante ; de son exactitude dépend le plus ou moins de rigueur des résultats obtenus ; aussi doit-elle être faite avec grand soin. La burette étant bien verticale, on attend quelques minutes, pour que le liquide adhérant aux parois ait le temps de se réunir entièrement au reste de la masse ; on place l'œil autant que possible à la même hauteur que le niveau de la solution et l'on dispose derrière la burette un morceau de papier mi-partie noir et blanc (fig. 234), de telle sorte que la partie noire se trouve à 2 ou 3 millimètres au-dessous du point le plus bas de la surface liquide. On distingue alors une ligne noire horizontale très nette, dont le bord inférieur, très facile à repérer,

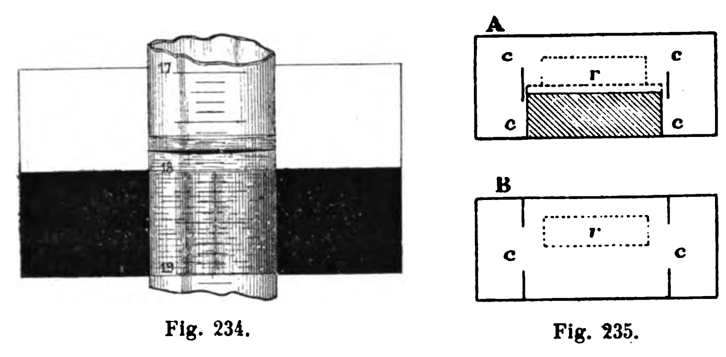
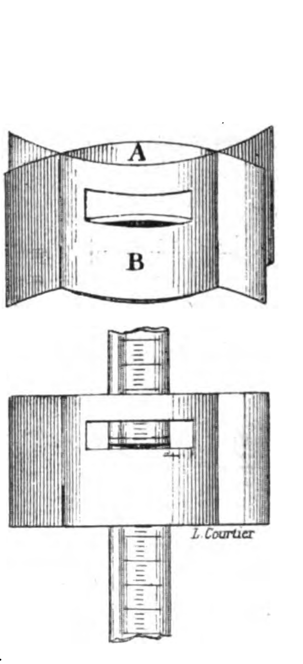


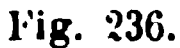
Fig. 234. Fig. 235.

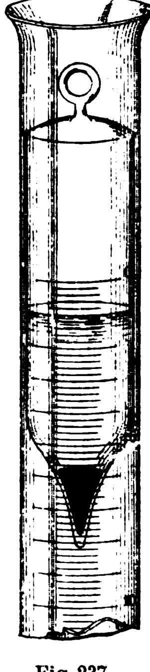
correspond exactement au point le plus bas de la surface liquide ; c'est la ligne ainsi définie que l'on prendra toujours comme terme de comparaison, du moins pour les liquides incolores ou peu colorés. Avec les solutions très colorées, on devra repérer le bord supérieur du niveau du liquide observé à la lumière réfléchie, en plaçant derrière l'instrument une feuille de papier uniformément blanc.

La lecture du niveau est encore rendue plus commode et plus précise si l'on emploie un index en laiton que l'on peut fabriquer soi-même aisément et sans frais. Dans une feuille de clinquant, on découpe deux rectangles A et B (fig. 235) de 8 centimètres de longueur environ et de 4 centimètres de largeur ; on les assemble à l'aide de fentes transversales *c*, disposées comme l'indique la figure, et on enlève sur chacun

d'eux à l'aide d'un fort canif deux rectangles *r* de 3 centimètres sur 1 environ, de telle sorte que les deux côtés inférieurs de ces rectangles, qui devront servir de repères pour la visée, se correspondent exactement. On colle sur la partie pleine du rectangle A une feuille de papier mi-partie blanche et noire, de telle sorte que la séparation du blanc et du noir se trouve approximativement à 2 ou 3 millimètres au-dessous du rectangle *r*. On introduit l'instrument par la partie supérieure de la burette qui se trouve serrée entre les deux rectangles A et B agissant comme ressort (fig. 236) et l'on déplace le tout, jusqu'à ce que les bords inférieurs des rectangles *r* correspondent exactement au bord inférieur de la ligne noire ci-dessus décrite. Ce dispositif permet d'évaluer avec exactitude des fractions de 1/10 de centimètre cube.




Fig. 236.


Fig 237.

Le flotteur, imaginé par ***Erdmann***, rend également les lectures plus précises; son emploi est surtout avantageux pour les burettes de fort diamètre dans lesquelles les divisions sont très rapprochées. Il consiste en un flacon de verre cylindrique (fig. 237) lesté par du mercure, complètement étanche et portant vers le milieu de sa hauteur un trait circulaire servant de repère. La partie inférieure en est conique et l'extrémité supérieure est terminée par un anneau permettant de saisir le flotteur avec un crochet et de le ramener lorsqu'il a été

introduit dans une burette. Il doit s'enfoncer de telle sorte, que le liquide atteigne la partie effilée.

Burettes reliées directement au flacon de liqueur titrée.

Il est souvent très utile d'établir une communication directe entre les burettes et le flacon de solution destiné à les ali-

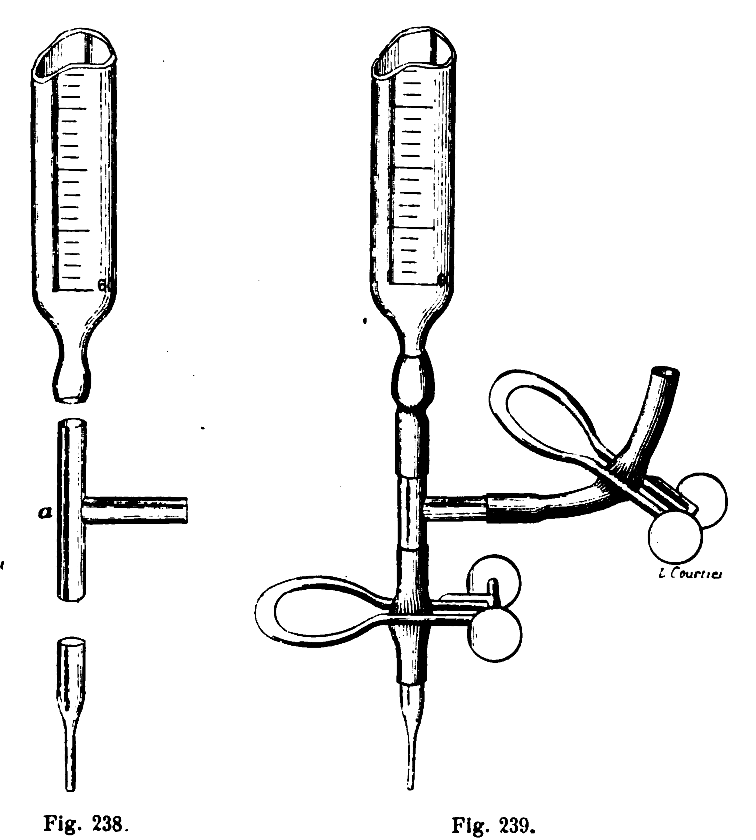


Fig. 238. Fig. 239.

menter; on évite ainsi l'altération des liqueurs titrées par renouvellement de l'air, par introduction de poussières et par évaporation, et l'on réalise une économie de temps.

On peut effectuer le remplissage de la burette par sa partie inférieure en disposant, par exemple, entre la burette de Mohr

et son tube d'écoulement, un petit tube en T, dont l'ajutage latéral est réuni au flacon de solution par l'intermédiaire d'un tube en caoutchouc serré avec une pince (fig. 239) et d'un tube en verre.

Le flacon contenant la liqueur titrée est disposé sur une planchette (fig. 240), le fond étant à peu près à la hauteur du sommet de la burette. Il est fermé par un bouchon muni de trois trous, livrant passage : le premier, à un tube laveur L, destiné à purifier l'air qui pénètre dans le flacon

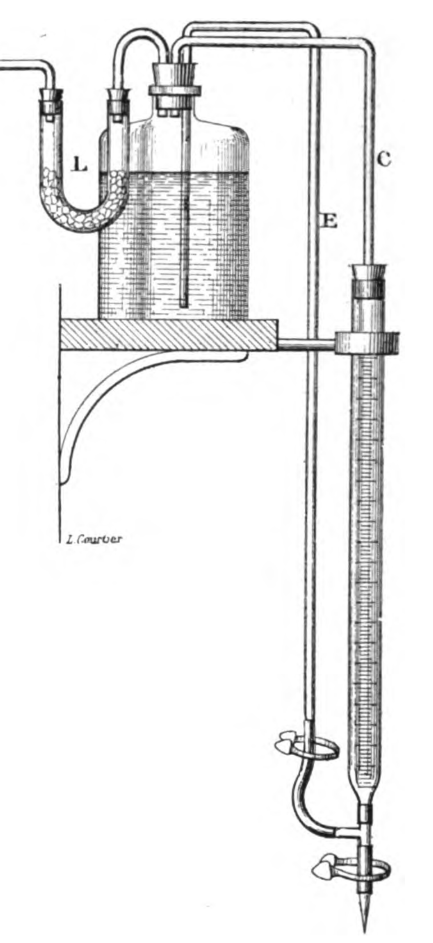


Fig. 240.

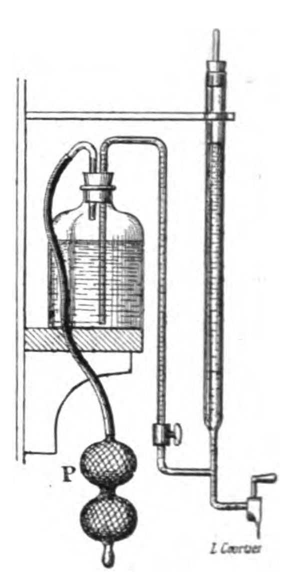


Fig. 241.

quand le liquide s'écoule ; le deuxième, au tube E pour l'écoulement de la liqueur, plongeant jusqu'au fond du flacon et aboutissant à la base de la burette ; le troisième, à un tube coudé C, établissant une communication aérienne entre le

flacon à solution et le sommet de la burette. Pour remplir cette dernière, il suffit de desserrer la pince du tube latéral

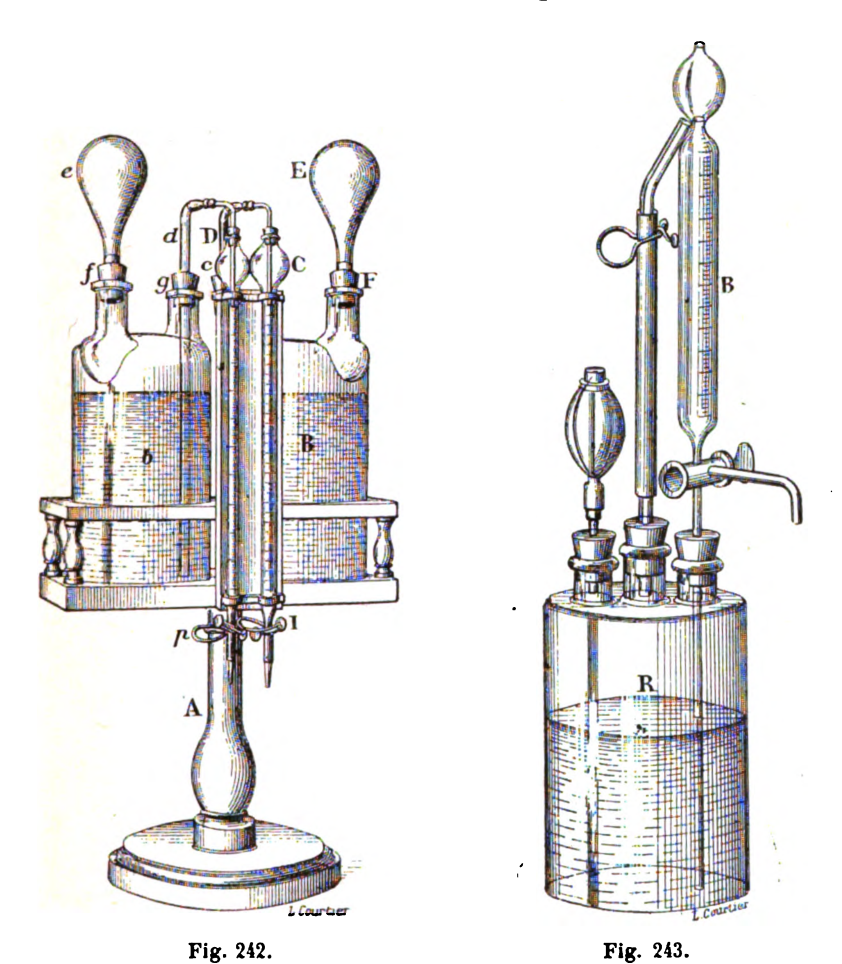


Fig. 242. Fig. 243.

qui, fonctionnant comme un siphon, laisse couler le liquide; lorsque le 0 de la graduation. est un peu dépassé, on interrompt la communication et l'on détermine l'affleurement en manœuvrant la pince inférieure.

On peut simplifier l'appareil en supprimant le tube coudé C et en se servant d'un flacon à solution titrée, muni d'une tubulure inférieure en relation avec le tube d'écoulement E. La

burette est alors fermée par un tube d'essai renversé et le flacon par un bouchon muni d'un seul trou pour le tube laveur L.

La liqueur titrée peut être refoulée dans la burette à l'aide d'une compression d'air obtenue par une poire en caoutchouc P (fig. 241) au lieu d'utiliser le siphonage ou l'écoulement naturel dû à une différence de niveau; cette modifi-

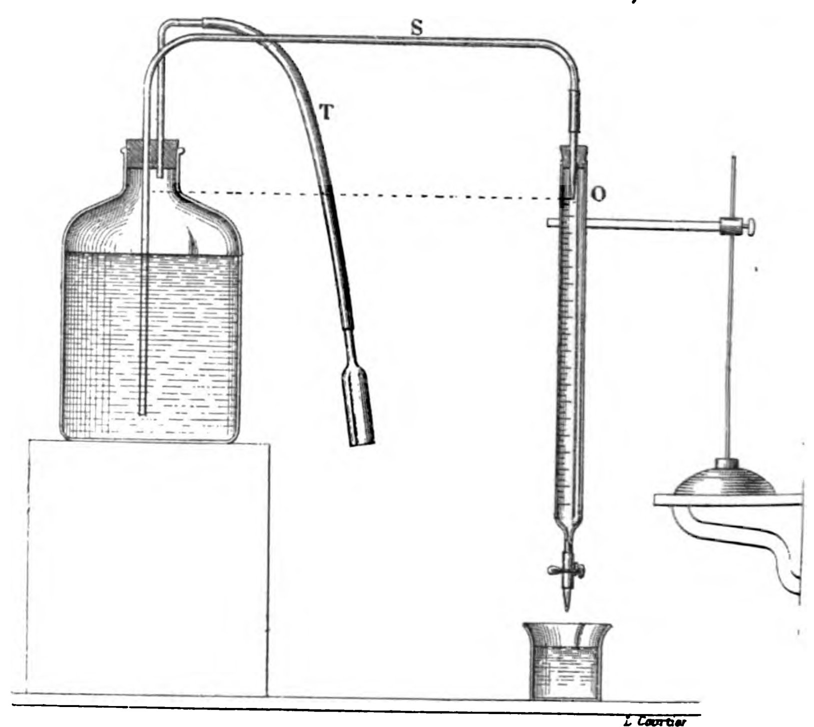


Fig. 244.

cation permet de diminuer la hauteur totale de l'appareil, en plaçant le flacon au niveau de la burette.

On a enfin établi, en partant d'un principe analogue, des appareils dans lesquels le flacon à réactif R (fig. 243), servant de support, et la burette B, qui le surmonte, constituent un ensemble peu encombrant et très portatif.

Le remplissage de la burette peut encore s'effectuer par sa partie supérieure comme l'indique la figure ci-dessus permettant un réglage automatique du point 0.

Il suffit d'injecter de l'air par le tube T, soit avec une poire en caoutchouc, soit avec la bouche, et de s'arrêter lorsqu'on a légèrement dépassé le 0. Le tube S, agissant alors comme un

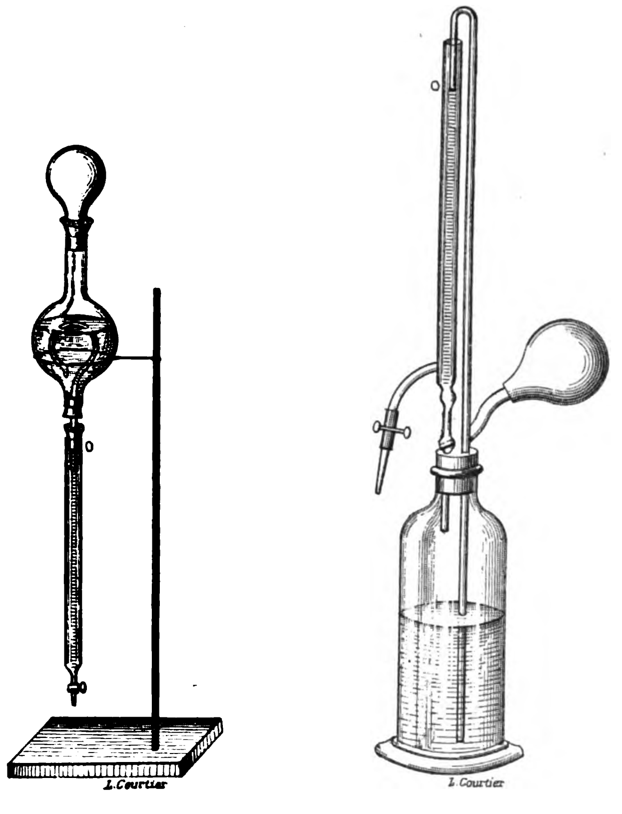


Fig. 245. Fig. 246.

siphon, ramène immédiatement le niveau du liquide dans la burette au 0 de la graduation.

Les burettes jumelles de Sidersky (fig. 242) et les divers modèles représentés ci-contre sont l'application de ce principe.

Pipettes.

Les pipettes servent à prélever un certain volume de liquide et à déterminer ce volume par la même opération.

On distingue les ***pipettes à volume variable*** et les ***pipettes à volume constant.***

Les premières sont formées d'un tube cylindrique gradué et rétréci aux deux extrémités (fig. 249); ce sont de véritables burettes, dont l'écoulement est réglé par l'action du doigt. Il y a des pipettes de 20, de 10, de 5, de 2 et même de 1 centi-

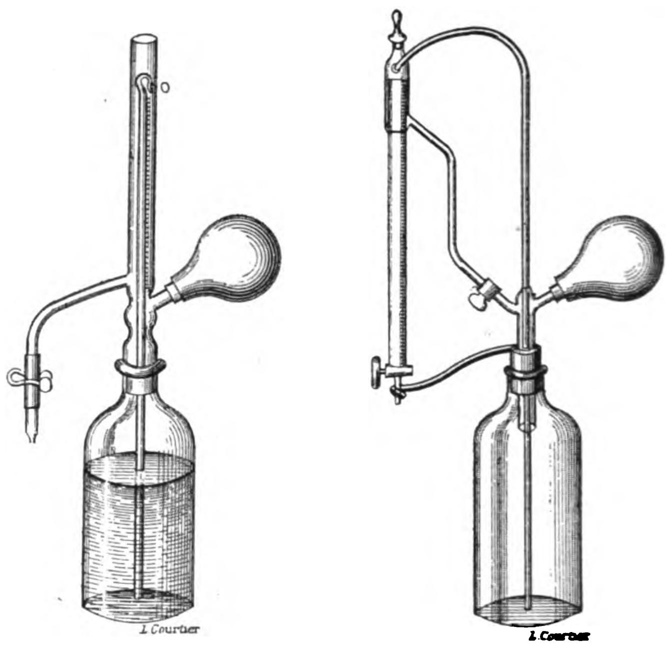


Fig. 247. Fig. 248.

mètre cube. La pipette graduée, dont le volume total est de 1 centimètre cube seulement, est peu employée; les deux premières sont au contraire d'un très fréquent usage. Leur diamètre varie de 5 à 15 millimètres; la longueur occupée par 1 centimètre cube peut aller depuis 1 jusqu'à 20 centimètres, termes extrêmes correspondant aux pipettes de 20 et de 1 centimètre cube.

Les pipettes à volume constant portent un ou deux traits de repère, elles ne peuvent servir qu'à la mesure d'un volume de liquide toujours identique. Leur capacité totale varie,

suivant les besoins, de 1 à 150 centimètres cubes. Leur diamètre doit toujours être tel que l'on puisse facilement les introduire dans le goulot des flacons contenant les réactifs titrés.

La forme indiquée dans la figure 250 conviendra aux pipettes de 1, 2, 5 et 10 centimètres cubes. Pour des volumes supérieurs, on terminera les pipettes par des tubes longs et effilés, le réservoir ayant alors nécessairement un diamètre relativement grand, pour ne pas exiger une trop grande longueur. Ce modèle de pipettes (fig. 251) possèdera généralement deux traits de repère tracés, le premier sur le tube supérieur, le second sur le tube inférieur. Le volume compris entre ces deux traits correspondra au chiffre de centimètres cubes gravé sur le verre.

Fig. 249. Fig. 250. Fig. 251.

Mode d'emploi. — Pour remplir les pipettes, on plonge dans le réactif leur extrémité inférieure et l'on aspire avec précaution par l'extrémité supérieure. Lorsque le trait limitant le volume gradué se trouve légèrement dépassé par le niveau du liquide, on retire la bouche et on pose rapidement l'extrémité de l'index sur l'ouverture de la pipette qui se trouve maintenue entre le pouce et le majeur. Le doigt, pour plus de commodité, aura été légèrement mouillé avec la langue, puis frotté contre le pouce, de façon à lui conserver encore une légère humidité, qui facilitera beaucoup

l'obturation de l'ouverture. En diminuant la pression exercée, on arrive aisément, avec un peu d'habitude, à laisser écouler la quantité de réactif introduite en excès; lorsque le niveau du liquide a été amené à correspondre avec le trait gravé sur le verre, on retire la pipette du flacon, dans lequel plonge encore son extrémité inférieure, et on la porte sans secousse au-dessus de la fiole où l'on veut introduire le réactif mesuré.

La pipette à volume constant, portant un seul trait de repère, peut être vidée de trois façons différentes : 1° en laissant l'écoulement se produire librement, sans secousse, l'instrument étant maintenu verticalement à une certaine distance de la surface liquide; 2° comme précédemment, par écoulement libre, mais en touchant avec la pointe effilée la paroi mouillée de la fiole ; 3° en soufflant par l'extrémité supérieure.

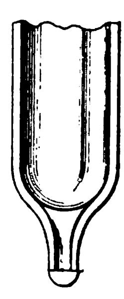


Fig. 252.

Ces trois méthodes correspondent à des prélèvements de volumes différents, qui vont en croissant de la première à la dernière.

Par le premier procédé, l'écoulement est plus lent, la pointe de la pipette retient par capillarité une certaine quantité de liquide, dont le volume est à peu près de $0^{cc},1$, elle offre l'aspect représenté ci-contre (fig. 252).

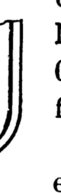


Fig. 253.

Par la seconde méthode, l'écoulement se produit plus rapidement vers la fin, le volume du liquide resté dans la pipette n'atteint plus que $0^{cc},02$ environ, l'aspect de la pointe est celui de la figure 253.

Enfin, par la troisième procédé, l'écoulement est rapide et l'expulsion du liquide prélevé presque complète.

Il est évident que, puisque ces trois manières d'opérer conduisent à des volumes différents, il faudra faire choix de l'une d'elles et s'y tenir constamment, d'abord pour le jaugeage même de la pipette et ensuite pour toutes les opérations ultérieures. Les deux dernières méthodes sont les

plus commodes et nous croyons la troisième capable de donner les résultats les plus précis.

Les pipettes à volume variable et les pipettes à volume constant, portant un trait de repère à leur partie inférieure, seront vidées avec plus de lenteur, l'index n'abandonnera jamais complètement l'ouverture supérieure, tandis que la pointe sera maintenue contre la paroi du vase destiné à recevoir le réactif. Par une pression convenable du doigt, on modérera l'écoulement, de façon à pouvoir l'arrêter au moment précis où le ménisque se placera en regard du trait fixant la limite inférieure.

Fioles ou ballons jaugés.

Les fioles ou ballons *jaugés* servent à prélever des volumes importants de solutions, à les diviser en parties aliquotes, à préparer les liqueurs normales.

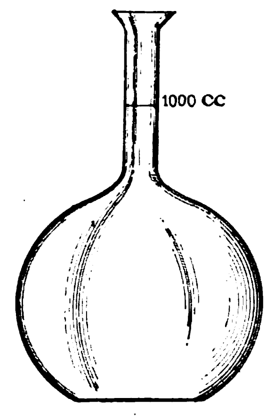


Fig. 254.

La contenance des ballons varie de 50 à 2.000 centimètres cubes. Leur col, de faible diamètre, est assez haut (fig. 254); il porte un trait circulaire fixant la position que doit avoir le ménisque, pour que le liquide ait exactement le volume gravé sur le verre. Les uns sont ouverts, d'autres bouchés à l'émeri.

Les éprouvettes, flacons et verres *gradués* sont peu employés : car leur diamètre, relativement considérable, ne permet pas une approximation suffisante dans la mesure des volumes. L'usage des ballons à large col est évité pour la même raison.

Contrôle des volumes.

Le volume des burettes, pipettes et ballons sera contrôlé en pesant l'eau qu'ils peuvent contenir.

Si nous prenons comme exemple le ballon jaugé de 1 litre

et que nous voulions nous assurer quel est son volume véritable, nous le placerons dans l'un des plateaux d'une bonne balance, et, après l'avoir taré, nous déterminerons, à l'aide de poids en laiton, par pesée simple ou, plus sûrement, par double pesée, si l'exactitude de la balance n'est pas rigoureuse, le poids P d'eau distillée qu'il contient jusqu'à la marque. Plaçant ensuite un thermomètre dans le liquide, nous en déterminerons la température $t°$.

On pourra calculer le volume du ballon, soit à la température observée, soit aux températures de 0°, de 15° ou de 20° en se servant de la formule $V = P \times R$.

Le coefficient R doit recevoir, suivant la température de l'expérience, l'une des valeurs inscrites dans le tableau ci-contre :

t = Température de l'eau.	R à $t°$.	R à 0°.	R à 15°.	R à 20°
13	1,00165	1,00133	1,00170	1,00183
14	— 178	— 143	— 181	— 193
15	— 192	— 155	— 192	— 205
16	— 207	— 167	— 204	— 217
17	— 223	— 180	— 218	— 230
18	— 240	— 195	— 233	— 245
19	— 258	— 211	— 248	— 261
20	— 278	— 228	— 266	— 278
21	— 299	— 246	— 284	— 296
22	— 320	— 265	— 303	— 315
23	— 343	— 285	— 322	— 335
24	— 366	— 306	— 343	— 356

Si, par exemple, nous avons trouvé que l'eau contenue dans une fiole jaugée pèse 997gr,8 à 17°, nous pourrons en conclure qu'à 17°, cette fiole possède un volume de :

$$997,8 \times 1,00223 = 1.000^{c3},025;$$

à 15°, son volume serait de :

$$997,8 \times 1,00218 = 999^{c3},975.$$

La température, à laquelle on rapporte les volumes de chacun des flacons jaugés pour les comparer entre eux, ne présente d'ailleurs aucune importance par elle-même. Il suffit que cette température soit fixée une fois pour toutes; car ce qu'il importe avant tout de connaître, pour l'analyse volumétrique, c'est le rapport exact qui existe entre les divers instruments gradués

dont on fait usage, bien plus que leur volume absolu ou rapporté à celui du litre ou du demi-litre, défini d'une manière rigoureuse.

Le contrôle du volume des petites fioles, des burettes et des pipettes pourra se faire également à l'aide du mercure. On se servira de la même formule, mais en prenant pour R l'une des valeurs ci-dessous :

t = Température du mercure.	R à t°.	R à 0°.	R à 15°.	R à 20°.
13	0,0737243	0,0737003	0,0737280	0,0737372
14	— 7376	— 7118	— 7395	— 7487
15	— 7510	— 7234	— 7510	— 7603
16	— 7644	— 7349	— 7624	— 7718
17	— 7778	— 7464	— 7741	— 7833
18	— 7911	— 7579	— 7856	— 7948
19	— 8045	— 7694	— 7971	— 8063
20	— 8179	— 7809	— 8086	— 8179
21	— 8312	— 7924	— 8201	— 8294
22	— 8446	— 8040	— 8316	— 8409
23	— 8579	— 8185	— 8432	— 8524
24	— 8713	— 8270	— 8547	— 8639

Si l'on a trouvé, par exemple, que le mercure contenu dans une pipette pèse 271^{gr},086 à 17°, on en tirera la conclusion que le volume de cette pipette à 17° est de :

$$271{,}086 \times 0{,}0737778 = 20^{cc}.$$

PRINCIPE DES DIFFÉRENTES MÉTHODES

VOLUMÉTRIQUES

Les différents procédés de dosage au moyen des liqueurs titrées peuvent être rangés en trois groupes, au point de vue du genre de réactions chimiques que l'on met en jeu. Ce sont les méthodes par *saturation*, les méthodes par *oxydation* ou *réduction* et les méthodes par *précipitation*.

Les *méthodes par saturation* comprennent spécialement *l'acidimétrie* et *l'alcalimétrie* ; elles reposent sur les changements de couleur qu'éprouvent certaines substances organiques solubles, sous l'action des acides ou des bases. Ces substances sont appelées des *indicateurs*.

On colore le liquide à essayer en y ajoutant un peu de l'indicateur convenable et on y fait tomber, au moyen de la burette graduée, le réactif exactement titré, acide ou alcali, en même temps que, de l'autre main, on mélange les liquides avec une baguette de verre. On s'arrête au moment où la coloration change nettement.

On lit sur les divisions de la burette le volume qui a été employé pour produire ce changement et, d'après le titre connu du réactif, on peut calculer la quantité de base ou d'acide qu'il a neutralisée dans la liqueur.

Dans les *méthodes par oxydation ou réduction*, on emploie comme réactif une substance capable de céder facilement de l'oxygène, jusqu'à transformation complète du corps que l'on veut doser, ou bien un agent réducteur, qui puisse ramener le corps de l'état d'oxydation où il se trouve à un état inférieur bien défini.

La fin de la réaction est indiquée, soit par la coloration communiquée à la liqueur par le réactif titré lui-même, qui cesse d'être transformé, soit par la décoloration ou la coloration subite du corps à doser, soit enfin par celle d'un indicateur, qui n'éprouve de modification sensible que lorsque la transformation principale est terminée, et qui change alors très rapidement de couleur.

Les *méthodes par précipitation* sont fondées sur l'emploi de solutions titrées produisant avec la substance à doser un composé insoluble. Le réactif est ajouté peu à peu aussi longtemps qu'il donne un précipité ou parfois jusqu'au moment où il commence à s'en produire un.

On reconnaît la fin de l'opération à ce qu'une nouvelle

addition de solution titrée ne produit plus aucun trouble dans la liqueur éclaircie ou filtrée ; ou bien à ce qu'elle détermine sur une substance contenue dans la liqueur une réaction visible, qui ne commence que lorsque la première est épuisée ; ou encore à ce qu'une goutte de la liqueur, portée au contact d'un peu de liquide indicateur, accuse la présence d'un léger excès de réactif.

---

§ 38.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES PAR SATURATION

ALCALIMÉTRIE ET ACIDIMÉTRIE

Ces méthodes répondent aux diverses questions qui peuvent se résoudre par la saturation des bases ou par celle des acides. Elles ont eu pour origine *l'alcalimétrie* proprement dite, imaginée pour déterminer la quantité d'alcali libre ou actif contenu dans les potasses et les soudes du commerce.

C'est à Descroizilles (1804) que l'on doit la première méthode volumétrique pour cette détermination, et à Gay-Lussac (1828) que l'on est redevable des perfectionnements, qui ont rendu cette méthode facile à pratiquer et susceptible d'applications importantes.

Gay-Lussac employait comme acide titré l'acide sulfurique et comme indicateur le tournesol ; la dissolution alcaline était préparée avec du carbonate de sodium pur. Mohr a proposé (1852) l'emploi de l'acide oxalique cristallisé et de la soude caustique ; il a conseillé, en outre, le dosage par reste, comme

fournissant, avec les alcalis carbonatés, des résultats plus précis que le dosage direct, à cause de l'action de l'acide carbonique mis en liberté sur la coloration du tournesol.

Ce mode de dosage peut s'appliquer non seulement aux alcalis et carbonates alcalins, mais aussi aux bases et aux carbonates insolubles.

D'autres indicateurs ont d'ailleurs été signalés depuis cette époque et ont permis d'étendre les procédés par saturation au dosage d'acides et de bases capables de s'unir en proportions variées et avec des énergies différentes.

Préparation des solutions normales.

1° Solutions acides

On se sert le plus ordinairement de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide oxalique, beaucoup plus rarement de l'acide azotique, de l'acide acétique ou de l'acide tartrique. La *solution normale* est celle qui, dans un litre, renferme exactement 1 équivalent de l'acide, exprimé en grammes, capable de neutraliser 1 équivalent de base, en d'autres termes, le poids moléculaire divisé par le chiffre qui exprime l'atomicité de l'acide. Le tableau suivant donne les proportions de chacun des acides, calculé à l'état monohydraté et à l'état anhydre.

Acide chlorhydrique. .	HCl	$= 36^{gr},5$		
— sulfurique. . . .	$\frac{1}{2} SO^4H^2$	$= 49$	$\frac{1}{2} (SO^3)$	$= 40$ gr.
— azotique.	AzO^3H	$= 63$	$\frac{1}{2} (Az^2O^5)$	$= 54$
— oxalique.	$\frac{1}{2} C^2O^4H^2$	$= 45$	$\frac{1}{2} (C^2O^3)$	$= 36$
— acétique.	$C^2O^2H^4$	$= 60$	$\frac{1}{2} (C^4O^3H^6)$	$= 51$
— tartrique	$\frac{1}{2} C^4O^6H^6$	$= 75$	$\frac{1}{2} (C^4O^5H^4)$	$= 66$
— picrique.	$C^6H^2(AzO^2)^3OH$	$= 229.$		

L'*acide sulfurique* normal s'obtient en partant d'un acide de titre connu et ajoutant la porportion d'eau exactement convenable.

On n'a qu'une approximation en soumettant l'acide concentré du commerce (à 66° Baumé) à la distillation, changeant de récipient après le passage du premier tiers, qui est trop aqueux, et recueillant le reste ; si on lui attribue la formule de l'acide monohydraté (SO^4H^2), on pèsera 49 grammes de cet acide ou l'on en mesurera $26^{cc},6 = \frac{49}{1,84}$ (1,84 étant la densité de l'acide à la température de 15°). On étendra d'eau pure jusqu'à former 1 litre.

Le titre de cette solution sera voisin de celui qu'on désire, mais trop faible en général, parce que l'acide concentré par distillation n'arrive pas à être monohydraté.

Il est préférable de prendre la quantité convenable d'acide sulfurique pur et dilué en fixant avec précision sa teneur au moyen d'un dosage par pesée.

Pour cela, on prélèvera au moyen d'une pipette bien graduée, de 20 à 50 centimètres cubes de l'acide, suivant son état de dilation, et, après les avoir versés dans de l'eau pure, on y dosera l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum ; le poids du sulfate de baryum permettra de calculer avec précision le poids p d'acide sulfurique monohydraté contenu dans 1.000^{cc} de l'acide et, par conséquent, le volume x de l'acide qu'il convient de prendre à la même température et avec la même burette graduée, pour avoir exactement 49 grammes d'acide monohydraté : $\frac{x}{1000} = \frac{49}{p}$.

On répète deux fois l'opération ; si les dosages sont concordants, on mesure ainsi le volume d'acide calculé, on le verse dans une fiole jaugée, déjà à moitié pleine d'eau distillée et, après avoir laissé refroidir jusqu'à la température ordinaire, on remplit d'eau jusqu'au trait de jauge et on agite pour bien mélanger. On arrive à une exactitude plus grande en partant d'un acide dilué que d'un acide concentré, parce que les volumes se mesurent alors plus aisément et que les erreurs de lecture ont moins d'influence.

On peut, d'ailleurs, dans tous les cas, vérifier l'exactitude de

l'acide normal, en se servant d'une dissolution alcaline titrée. Si l'on prend, en particulier, une solution normale de soude ou d'ammoniaque bien préparée, elle devra neutraliser un volume précisément égal d'acide normal.

L'*acide oxalique*, recommandé par Mohr pour remplacer l'acide sulfurique normal, se trouve dans le commerce à l'état de cristaux presque purs, dont la composition répond à la formule $C^2O^4H^2$, $2H^2O$. L'acide de commerce peut être purifié en pulvérisant une quantité convenable, que l'on traite par une quantité d'eau insuffisante pour tout dissoudre, filtrant, puis faisant cristalliser, égouttant les cristaux et séchant. Les sels de potassium, que pouvait contenir l'acide de commerce, se trouvent ainsi éliminés. Cependant, il est plus sûr encore de préparer l'acide oxalique en oxydant du sucre et de l'amidon par l'acide azotique pur et soumettant ensuite à plusieurs cristallisations. Il est alors parfaitement pur et ne laisse aucun résidu, lorsqu'on le chauffe sur une feuille de platine. Il n'est pas altérable à l'air, lorsqu'il est sec, et se conserve fort bien, si l'on prend la précaution de le placer sous une cloche contenant de l'acide sulfurique.

On peut le réduire à la composition $C^2 O^4 H^2$, correspondant à l'équivalent 45, par dessiccation à 100°, prolongée jusqu'à ce que le poids ne varie plus ; mais il est aussi exact et plus simple de le peser, sous la forme de cristaux brillants, avec la composition $C^2O^4H^2$, $2H^2O$ qui correspond à l'équivalent 63, après l'avoir seulement essuyé et laissé sécher à l'air. On aura donc à dissoudre, dans 1 litre d'eau, 63 grammes de cet acide pour la solution normale, ou $6^{gr},33$ pour la solution décime.

Étant solide, il est facile à peser. Dissous, il ne se volatilise pas, comme l'acide chlorhydrique ; il ne moisit pas, comme l'acide tartrique ou l'acide citrique. Par contre, il craint un peu la lumière, qui affaiblit peu à peu son titre en produisant une oxydation et donnant naissance à de l'acide carbonique ; d'ailleurs les résultats qu'il fournit ne sont pas comparables à

ceux de l'acide sulfurique vis-à-vis de quelques indicateurs colorés, l'héliantine, par exemple.

Il ne peut donc pas être pris comme type d'acide normal pour tous les dosages par saturation.

L'*acide chlorhydrique* normal doit contenir 36^{gr},5 d'acide pur et anhydre par litre. Il se prépare à la façon de l'acide sulfurique normal en prenant un acide pur en solution un peu étendue, prélevant 10 centimètres cubes avec une pipette ou une burette graduée pour y faire le dosage exact de l'acide par l'azotate d'argent, et, après deux dosages concordants, calculant le volume d'acide qui doit renfermer exactement 36^{gr},5 d'acide ; ce volume, versé dans un ballon de 1 litre, est complété par de l'eau distillée, ajoutée jusqu'au trait de jauge.

Il importe seulement d'avoir vérifié la pureté de l'acide, en constatant : qu'il ne laisse pas de résidu, par évaporation sur une lame de platine (chlorures), qu'il ne se trouble pas, après neutralisation par l'ammoniaque, sous l'influence du chlorure de baryum (acide sulfurique) et qu'il n'agit ni comme oxydant ni comme réducteur.

Presque neutralisé par le bicarbonate de sodium, il ne doit pas bleuir un mélange d'iodure de potassium et d'amidon (chlore libre) et il ne doit pas empêcher la coloration de l'amidon par une goutte d'iode (acide sulfureux).

Le titre de l'acide chlorhydrique peut encore être rigoureusement établi à l'aide de carbonate de calcium chimiquement pur en faisant usage de la méthode par reste. Ce procédé servira dans le cas où l'acide chlorhydrique contiendrait des chlorures.

On pèse 2^{gr},5 de carbonate de calcium chimiquement pur, on les dissout dans une fiole conique par 50 centimètres cubes d'acide et on fait bouillir pour expulser le gaz carbonique. On laisse refroidir, on ajoute quelques gouttes de tournesol et on titre l'excès d'acide par l'emploi d'une solution alcaline, dont il suffit de connaître la correspondance avec la solution acide, dont on cherche le titre exact.

Supposons qu'il ait fallu 6^{cc},2 d'une solution alcaline dont

12 centimètres cubes correspondent à 10 centimètres cubes de l'acide ; on calculera que ces $6^{cc},2$ ont saturé $\frac{6,2 \times 10}{12} = 5^{cc},17$ d'acide, c'est-à-dire que les $2^{gr},5$ de carbonate de calcium ont été décomposés par $50 - 5,17 = 44^{cc},83$ d'acide. Or, $2^{gr},5$ de carbonate de calcium doivent, d'après la réaction :

$$CO^3Ca + 2HCl = CaCl^2 + CO^2 + H^2O,$$

neutraliser $1^{gr},825$ d'aoide chlorhydrique ; 100 centimètres cubes de la solution ainsi titrée contiendront donc $\frac{1,825}{44,83} \times 100 = 4^{gr},0709$ et devront être étendus à $\frac{4070,9}{36,5} = 111^{cc},67$ pour correspondre à une solution normale.

L'acide chlorhydrique présente sur les acides précédents l'avantage de former des sels solubles avec les terres alcalines; en solution décime, il ne montre pas une volatilité sensible même à l'ébullition (Fleischer) et conserve son titre sans aucune altération pendant plusieurs mois. La solution titrée se prépare d'ailleurs et se vérifie aisément comme nous l'avons vu.

L'*acide azotique* aurait les mêmes qualités au point de vue de la solubilité de ses sels alcalino-terreux ; mais il exerce une action oxydante, qui peut être parfois nuisible ; il renferme d'ailleurs très fréquemment de l'acide azoteux. Enfin il ne se prête pas à un dosage simple et ne peut être titré que par le moyen de solutions alcalines préalablement titrées elles-mêmes.

Kjeldahl a fait observer que le titre des liqueurs très faiblement acides, au lieu d'être déterminé par un dosage alcalimétrique, peut l'être plus exactement peut-être par un procédé iodométrique. En employant un mélange d'iodure et d'iodate de potassium, on obtient une quantité d'iode proportionnelle à la quantité d'acide ; l'iode est ensuite dosé par une liqueur titrée d'hyposulfite.

Observations générales. — Pour préparer une solution acide normale, il est utile de connaître approximativement le vo-

lume de l'acide concentré que l'on se propose d'employer.

Pour cela, on en prend le poids spécifique, soit à l'aide d'un densimètre, soit en pesant 100 centimètres cubes de l'acide, et l'on cherche dans les tables la teneur p. 100 correspondant à la densité trouvée.

Si l'on appelle D le poids spécifique, T la teneur pour 100 correspondante, E le poids moléculaire monovalent, le volume V d'acide à employer pour faire un litre de solution approximativement normale sera donné par la formule : $V = \frac{100\,E}{DT}$.

Soit, par exemple, un acide chlorhydrique de densité 1,108; la teneur correspondante indiquée par la table est 21,5 (p. 788); nous savons d'autre part que le poids moléculaire monovalent de l'acide chlorhydrique est 36,5; nous aurons le volume V à employer en effectuant le calcul : $V = \frac{100 \times 36,5}{1,108 \times 21,5} = 153^{cc}$.

Nous prendrons, en conséquence, 160 centimètres cubes d'acide, que nous étendrons à 1 litre; car il vaut mieux avoir une solution un peu plus concentrée, qu'il sera facile d'étendre d'eau après contrôle, qu'une solution trop diluée, dont on ne pourrait relever le titre que plus difficilement.

On agira d'une façon identique pour les acides sulfurique et azotique. Les tableaux suivants permettent de passer des densités aux teneurs en acide p. 100.

Acide sulfurique $\frac{SO^4H^2}{2} = 49$.

POIDS SPÉCIFIQUE D. 15	RICHESSE CENTÉSIM. EN SO^4H^2	POIDS SPÉCIFIQUE D. 15	RICHESSE CENTÉSIM. EN SO^4H^2	POIDS SPÉCIFIQUE D. 15	RICHESSE CENTÉSIM. EN SO^4H^2
1,8185	90	1,8372	94	1,8412	98
1,8195	90,20	1,8387	94,84	1,8406	98,39
1,8241	91	1,8390	95	1,8409	98,66
1,8271	91,48	1,8406	95,97	1,8403	99
1,8294	92	1,8406	96	1,8395	99,47
1,8334	92,83	1,8410	97	1,8384	100,00
1,8339	93	1,8413	97,70	1,8411	100,35

Acide azotique AzO^3H = 63.

POIDS SPÉCIFIQUE A 15°	RICHESSE CENTÉSIM. EN AzO^3H	POIDS SPÉCIFIQUE A 15°	RICHESSE CENTÉSIM. EN AzO^3H	POIDS SPÉCIFIQUE A 15°	RICHESSE CENTÉSIM. EN AzO^3H
1,530	100,00	1,467	82,00	1,381	61,21
1,530	99,84	1,463	80,96	1,374	60,00
1,530	99,72	1,460	80,00	1,372	59,59
1,529	99,52	1,456	79,00	1,368	58,88
1,523	97,89	1,451	77,66	1,363	58,00
1,520	97,00	1,445	76,00	1,358	57,00
1,516	96,00	1,442	75,00	1,353	56,10
1,514	95,27	1,438	74,01	1,346	55,00
1,509	94,00	1,435	73,00	1,341	54,00
1,506	93,01	1,432	72,39	1,339	53,81
1,503	92,00	1,429	71,24	1,335	53,00
1,499	91,00	1,423	69,96	1,331	52,33
1,495	90,00	1,419	69,20	1,323	50,99
1,494	89,56	1,414	68,20	1,317	49,97
1,488	88,00	1,410	67,00	1,312	49,00
1,486	87,45	1,405	66,00	1,304	48,00
1,482	86,17	1,400	65,07	1,298	47,18
1,478	85,00	1,395	64,00	1,295	46,64
1,474	84,00	1,393	63,59		
1,470	83,00	1,386	62,59		

Acide chlorhydrique HCl = 36,5.

POIDS SPÉCIFIQUE	RICHESSE CENTÉSIM. EN HCl	POIDS SPÉCIFIQUE	RICHESSE CENTÉSIM. EN HCl	POIDS SPÉCIFIQUE	RICHESSE CENTÉSIM. EN HCl
1,075	15,0	1,143	28,4	1,185	36,8
1,083	16,5	1,152	30,2	1,190	37,9
1,091	18,1	1,157	31,2	1,195	39,0
1,100	19,9	1,161	32,0	1,199	39,8
1,108	21,5	1,166	33,0	1,205	41,2
1,116	23,1	1,171	33,9	1,210	42,4
1,125	24,8	1,175	34,7		
1,134	26,6	1,180	35,7		

2° Solutions alcalines

On peut employer à la préparation des solutions titrées, soit les alcalis caustiques, soit leurs carbonates, soit la baryte.

Carbonate de sodium. — Le *carbonate de sodium* a servi à Gay-Lussac de point de départ pour l'alcalimétrie et pour l'acidimétrie; car il l'employait à titrer les liqueurs acides, en général, et notamment celles au moyen desquelles il faisait le dosage des alcalis libres.

Le *carbonate de sodium hydraté* a, d'ailleurs, l'avantage de se purifier facilement par cristallisation; le *bicarbonate de sodium* s'isole assez bien aussi des matières solubles étrangères, grâce à son peu de solubilité; l'un et l'autre se réduisent à l'état de *carbonate anhydre et neutre* par une simple calcination et ce carbonate, peu déliquescent, peut se conserver intact dans des flacons bouchés. Sous aucun de ces rapports, le carbonate de potassium ne peut lui être comparé; car il s'obtient très difficilement pur et il est déliquescent.

La solution normale de carbonate de sodium doit contenir, par litre, 53 grammes de sel anhydre ($1/2 CO^3Na^2$); on prépare le sel anhydre en chauffant les cristaux, d'abord jusqu'à fusion aqueuse, puis jusqu'au rouge dans une capsule de platine. On laisse refroidir dans un dessiccateur, on pulvérise le sel et on l'enferme aussitôt dans un flacon très bien fermé. On pèse rapidement, dans une cage bien desséchée, 53 grammes de cette poudre, de manière à éviter une absorption sensible d'humidité, on dissout dans l'eau et on fait exactement 1 litre.

Pour contrôler la liqueur, on en évapore à sec 50 centimètres cubes dans une capsule de platine tarée, on chauffe le résidu avec précaution jusqu'au rouge faible que l'on maintient quelques instants; on laisse refroidir sous l'exsiccateur et l'on pèse rapidement; on doit obtenir $2^{gr},650$ de résidu.

Le contrôle peut être établi très exactement à l'aide d'une solution acide normale, dont on ajoute un léger excès,

déterminé lui-même, à l'aide d'une solution alcaline correspondante, après ébullition pour expulser le gaz carbonique.

Potasse, *Soude*. — L'action de l'acide carbonique sur les indicateurs, lorsqu'on emploie le carbonate de sodium, le fait souvent remplacer par les solutions d'alcalis caustiques. On préfère ordinairement la *potasse* à la soude, parce qu'elle attaque moins le verre des burettes.

Pour préparer et titrer la liqueur alcaline, on dissout, dans l'eau distillée, de la potasse pure, dans la proportion de 60 grammes environ pour 1 litre d'eau, et, pour éliminer le carbonate qui se trouve en petite quantité dans l'alcali caustique, et qui rendrait moins net le changement de couleur du tournesol au moment de la saturation exacte de l'acide, on verse un peu de lait de chaux dans la lessive chaude, que l'on maintient quelques minutes à l'ébullition, puis on laisse refroidir, après avoir bien bouché la fiole. On décante la dissolution, quand elle est parfaitement claire, dans un grand flacon (fig. 255), dont le bouchon est traversé de deux tubes recourbés, l'un faisant office de siphon avec pince pour le transvasement du liquide, l'autre portant un petit tube où se trouve de la chaux sodée entre deux tampons de coton cardé, afin que l'air ne puisse arriver au contact de la liqueur qu'après s'être absolument dépouillé d'anhydride carbonique (Mohr).

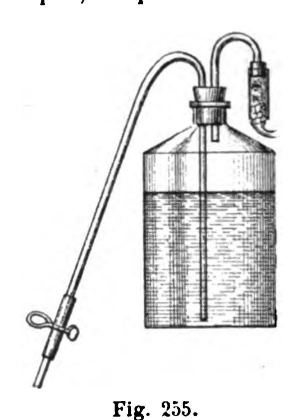


Fig. 255.

On devra, en outre, s'assurer que la potasse et la chaux sont absolument dépourvues d'alumine ou de toute autre base insoluble pouvant entrer en solution à la faveur de l'alcali. Pour éviter les causes d'erreur qui pourraient en résulter à l'égard de certains indicateurs, il sera prudent de préparer la solution alcaline en partant de carbonate de potassium ou de sodium pur, que l'on décomposera par un lait de chaux exempt d'alumine.

On fait le *titrage exact de la liqueur alcaline* au moyen d'une solution d'acide sulfurique, qui a été elle-même exactement titrée par un dosage préalable de l'acide.

Dans un verre à fond plat, on verse de l'acide sulfurique normal, 25 centimètres cubes, par exemple, exactement mesurés, on colore en rouge par quelques gouttes seulement de teinture de tournesol, puis on verse avec une burette graduée la liqueur alcaline, jusqu'au moment précis où la couleur cesse d'être rouge et passe au bleu. La dissolution est alors complètement neutre, sans action sur le papier de tournesol rouge ou bleu. On note le volume de liqueur employée, soit, par exemple, $23^{cc},4$; on peut dès lors calculer exactement la quantité d'eau pure à ajouter pour avoir une solution normale; car il aurait fallu de celle-ci 25^{cc}, on doit donc à 1.000^{c} ajouter une quantité d'eau y telle que : $\frac{y}{1000} = \frac{1,6}{25}$.

L'addition se fait en mesurant 1 litre dans une fiole jaugée, versant dans le flacon à solution normale, puis rinçant la fiole avec la quantité d'eau pure qui a été calculée, mesurée dans une pipette; on fait repasser la presque totalité de la liqueur dans le flacon jaugé et on verse une dernière fois dans le flacon à réactif.

Ammoniaque. — Le Dr Fleischer (*Traité d'analyse chimique par la méthode volumétrique*, traduction de L. Gautier) donne la préférence à une solution ammoniacale demi-normale.

Il reproche à la potasse : d'absorber rapidement l'anhydride carbonique de l'air, quelles que soient les précautions prises pour la conservation de sa solution; de contenir toujours un peu de chaux par suite de la décarbonatation qu'on a dû lui faire subir, ce qui entraîne des erreurs dans les analyses de sels de calcium; enfin, d'attaquer plus ou moins rapidement les flacons de verre.

La solution ammoniacale demi-normale ne possède, au contraire, qu'une très faible affinité pour le gaz carbonique; la perte qu'elle peut éprouver par volatilité est presque insen-

sible, même après plusieurs mois; enfin, elle possède une action bien moins énergique que la potasse sur les flacons de verre.

On prépare la liqueur ammoniacale en mélangeant 120^{cc} d'ammoniaque liquide pure avec 880^{cc} d'eau distillée et l'on établit son titre exact à l'aide d'acide chlorhydrique normal.

Les virages produits par une solution ammoniacale ne sont malheureusement pas toujours comparables à ceux fournis par les alcalis fixes avec les divers indicateurs (phénolphtaléine, par exemple).

Baryte. — Lorsqu'un alcali absorbe l'anhydride carbonique de l'air, le titre de sa solution s'affaiblit à l'égard de certains réactifs (phtaléine, par exemple), tandis qu'il reste le même vis-à-vis de quelques autres (héliantine).

La solution titrée de baryte ne présente pas le même inconvénient. Le carbonate se précipite au fur et à mesure de sa formation; par conséquent, le titre de la liqueur s'affaiblit, mais il ne dépend pas de la nature de l'indicateur.

Comme la faible solubilité de la baryte ne permet pas la préparation d'une liqueur normale, on l'utilise seulement à l'établissement de liqueurs décimes, ou bien on l'emploie mélangée à la soude, ce qui permet l'obtention d'une liqueur normale présentant, dans la comparaison des virages, le même avantage que la baryte seule.

Il est évident que les solutions titrées ainsi obtenues présenteront une application moins générale que la liqueur de soude ou de potasse ; elles pourront cependant rendre service dans quelques cas particuliers, tels que le dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné (procédé Sidersky), etc.

Borax. — Le biborate de sodium agit sur la tropéoline comme un alcali libre ou carbonaté, c'est-à-dire lui communique une teinte jaune, ne virant au rouge qu'au moment où l'on y a ajouté un équivalent d'acide fort pour un équivalent de soude. Joly a proposé de remplacer les solutions alcalines, dont le titre peut varier par absorption de gaz carbo-

nique, par une solution de biborate, que l'on titrerait une fois pour toutes à l'aide d'acide sulfurique normal. Malheureusement cette solution alcaline est un peu faible : elle ne renferme à 20° que 57 grammes de borax cristallisé par litre, soit un peu plus que le quart d'un équivalent.

Contrôle des solutions alcalines.

Lescœur (1) recommande l'emploi de l'*acide picrique* comme moyen de contrôle de la composition des solutions alcalines. Ce corps se trouve très pur dans le commerce ; il peut d'ailleurs être facilement purifié par simple cristallisation dans l'eau chaude et présente l'avantage de se conserver à l'air sans aucune altération. Si l'on dissout, dans 500^{cc} d'eau bouillante, 2^{gr},290 d'acide picrique et que l'on additionne de phtaléine, il faudra, pour produire le virage, 10^{cc} de solution alcaline normale.

On se sert fréquemment d'une *solution décime* d'acide ou d'alcali préparée simplement en prenant avec la pipette 50^{cc} de la solution normale, faisant couler dans un flacon de 500^{cc} et achevant de remplir jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée récemment bouillie. La vérification d'une solution semblable pourra se faire en dissolvant 0^{gr},229 d'acide picrique dans 100^{cc} d'eau à l'ébullition, ajoutant une goutte de phtaléine et versant l'alcali jusqu'à production du virage, que l'on devra obtenir au 10me centimètre cube.

Indicateurs.

La *teinture de tournesol* est l'indicateur le plus employé pour l'acidimétrie et l'alcalimétrie. C'est d'ailleurs un réactif très sensible, lorsqu'il a été préparé avec soin, comme l'ont enseigné Berthelot et Fleurdan, Mohr, Schlœsing.

On sait que la coloration bleue du tournesol est due à un sel formé par une base minérale forte (potasse, chaux) et par un acide organique faible coloré en rouge. Le déplacement de cet acide rouge sous l'influence d'un autre acide donne aus-

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris* (20 janvier 1897).

sitôt lieu à la coloration rouge soit de la liqueur, où l'on a versé quelques gouttes de teinture, soit du papier préparé avec cette teinture.

Les pains de tournesol qu'on trouve dans le commerce contiennent, avec la matière organique, des sels solubles et de l'alcali libre en même temps que du carbonate de calcium; on enlève la majeure partie des éléments solubles par un lessivage peu prolongé, puis on laisse digérer dans l'eau distillée et on filtre pour obtenir la teinture. Elle est encore à réaction alcaline et doit être neutralisée pour avoir la sensibilité voulue. A cet effet, on recommande en général de saturer aussi exactement que possible, au moyen d'acide chlorhydrique étendu, jusqu'à ce que la teinte passe au violet, ou bien de partager la solution en deux moitiés, dont l'une est rendue légèrement acide et dont l'autre est ajoutée progressivement, jusqu'à ce que la teinte passe du rouge au violet.

Il vaut mieux, pour l'avoir très sensible, acidifier légèrement la solution pour décomposer les carbonates, porter à l'ébullition, afin de chasser le gaz carbonique, puis saturer exactement l'acide par de la potasse ou de la soude caustique, jusqu'à ce que la dernière goutte de liqueur alcaline ramène la coloration du rouge au bleu; ou bien, comme l'a conseillé Mohr, sursaturer par l'acide sulfurique, faire bouillir et ajouter une solution de baryte, jusqu'à réapparition de la couleur bleue; on laisse déposer le précipité et on décante (1).

Si l'on conserve la solution dans un vase fermé, elle se corrompt, exhale une odeur infecte et perd sa couleur bleue pour devenir plus ou moins brune suivant son degré de concentration. C'est l'effet d'une réduction due à des microorganismes qui fixent l'oxygène dissous. La coloration bleue reparaît au contact de l'air, surtout si l'on y expose la solution sur une large surface et peu d'épaisseur.

On peut garder longtemps sans altération la teinture bleue, en la laissant au contact de l'air dans un vase large et peu

(1) *Zeitschrift f. anal. chem.*, t. XII, p. 373.

profond, dont le couvercle en papier ou en verre permet à l'air de se renouveler aisément. On peut aussi, comme l'indique Fleischer, la préserver des moisissures par l'addition de 1/10.000 d'acide salicylique en solution dans l'alcool.

Schlœsing a recommandé la préparation suivante fournissant un réactif facile à conserver et doué d'une grande sensibilité : faire avec l'eau distillée une solution très concentrée de tournesol, porter à l'ébullition avec de la chaux éteinte et laisser déposer; décanter, ajouter 5 à 6 volumes d'alcool et recevoir sur un filtre, où on lave deux ou trois fois à l'eau alcoolisée, le précipité bleu indigo ainsi formé. On le conserve sous l'alcool dans un flacon bouché. Pour préparer le réactif sensible, on prend une petite portion de cette sorte de laque bleue, on l'agite dans de l'eau distillée, on précipite la majeure partie de la chaux par l'acide sulfurique ajouté en léger excès et on porte à l'ébullition pour chasser le gaz carbonique; on filtre et on neutralise exactement par un alcali caustique.

Le papier de tournesol est simplement fait avec du papier-filtre blanc, trempé dans une solution bleue et séché; pour faire le papier rouge, il suffit d'acidifier légèrement la solution de tournesol.

La teinture de tournesol, lorsqu'elle est exempte de carbonate, passe immédiatement du bleu au rouge pelure d'oignon par l'addition d'une solution étendue d'acide sulfurique, chlorhydrique, azotique ou oxalique; mais l'acide acétique, l'acide carbonique, l'acide borique, donnent seulement une teinte violette. Les carbonates alcalins neutres ont une réaction alcaline et ramènent la teinte au bleu ; les bicarbonates alcalins eux-mêmes se montrent neutres au tournesol et ne modifient pas cette coloration bleue; aussi subsiste-t-elle, lorsqu'on verse goutte à goutte avec la burette un acide étendu dans une solution de carbonate alcalin, colorée par le tournesol, tant que l'on n'a pas déplacé plus de moitié de l'acide carbonique; en effet, cette moitié ne fait que transformer les carbonates neutres en bicarbonates. En réalité même, la coloration violette n'apparaît que lorsque plus des 60 centièmes de l'alcali sont

saturés par l'acide fort, et elle subsiste jusqu'à la fin de la saturation, quand on opère à la température ordinaire. Les gouttes d'acide fort, en tombant dans le liquide, produisent une tache rouge de plus en plus étendue, indiquant la prédominance locale de l'acide fort, mais qui disparaît par agitation. Si l'on chauffe vers 100° et si l'on agite, le gaz carbonique se dégage et la coloration est ramenée au bleu par le carbonate neutre, jusqu'au moment où la saturation est complète et où l'acide fort prédomine tant soit peu dans tout le liquide; à ce moment, le liquide entier prend la couleur rose pelure d'oignon, qui n'est plus modifiée par l'agitation et par l'ébullition.

Le passage très rapide de la teinte bleue à la couleur rose pelure d'oignon est beaucoup plus sensible que celle du violet teinté de rose à la même couleur rose. Il y a donc grand avantage à opérer, soit avec une solution d'alcali caustique, où le phénomène se produit à froid par l'addition ménagée de l'acide, — soit à l'ébullition avec une solution de carbonate, en laissant le temps à l'anhydride carbonique de se dégager avant d'ajouter une nouvelle quantité d'acide.

Pour bien apercevoir le changement de couleur, il est commode de prendre pour vase à réaction une capsule de porcelaine blanche ou bien de tenir le verre à fond plat à quelques centimètres au-dessus d'une feuille de papier blanc, ou encore de le placer sur un triangle ou une couronne, qui permette de passer au-dessous alternativement une lampe pour le chauffer et une feuille de papier blanc à chaque addition nouvelle d'acide.

Le virage est plus net avec la lumière jaune du sodium qu'à la lumière ordinaire, parce que le tournesol bleu paraît noir et le rouge incolore. On réalise aisément ces conditions le soir ou dans une chambre obscure, en s'éclairant avec un bec Bunsen, où l'on a introduit du chlorure de sodium placé dans un panier de fil-platine. On peut alors, dans bien des cas, saisir nettement le point de virage, même avec des liquides colorés.

Le déplacement de l'acide rouge du tournesol s'opère jusqu'à la dernière trace de l'acide fort, sans qu'un phénomène

de partage appréciable intervienne pour le limiter. Les procédés usités dans le dosage alcalimétrique des acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, mettent en évidence ce déplacement total. Mais il n'a lieu que pour les acides et les sels incapables d'être décomposés par l'eau d'une manière sensible. Pour les autres, Berthelot a donné les explications suivantes (1) :

« Dès qu'un sel alcalin éprouve un commencement de décomposition sous l'influence de l'eau, le dosage alcalimétrique de l'acide correspondant devient moins net, parce que la portion de base libre dans les liqueurs forme quelque dose de sel bleu avec l'acide de tournesol ; ce qui réclame un excès plus ou moins grand de l'acide soumis au dosage, pour compléter la mise en liberté de l'acide du tournesol ou, plus exactement, pour réduire graduellement la dose du sel bleu que forme l'alcali, à une proportion telle que ses effets tinctoriaux ne soient plus manifestes.

« De tels effets sont déjà très sensibles avec les acétates et autres sels alcalins formés par les acides gras ; ils le sont également, quoique en sens inverse, dans le dosage, de l'ammoniaque. Ils le deviennent davantage, à mesure que croît la dose de base mise en liberté par la réaction de l'eau sur les sels neutres ; de telle façon que l'acide phosphorique, l'acide borique, l'acide phénique, les alcools susceptibles de donner naissance à des sels alcalins, ne peuvent pas être dosés par les procédés alcalimétriques ordinaires. »

La *teinture de cochenille*, préparée par macération prolongée de 3 grammes de cochenille dans 100 centimètres cubes d'alcool et 400 centimètres cubes d'eau (2), possède un très grand pouvoir colorant ; elle donne à l'eau pure une teinte d'un rouge jaunâtre, qui n'est pas modifiée par l'addition d'un acide ; elle est en effet elle-même acide au tournesol et l'on donne à son principe colorant le nom d'acide carminique.

(1) *Mécanique chimique*, t. II, p. 204.
(2) Luckow. *Mohr*.

Sa neutralisation par les alcalis ou les terres fait virer la couleur au rouge violet. Le changement est encore plus net à la lumière artificielle qu'au jour, parce que la teinte violet rouge est plus intense et la teinte jaune plus pâle. Elle doit avoir la teinte jaune, quand elle est destinée à servir d'indicateur pour un alcali qu'on saturera par un acide titré; on doit au contraire la rendre violette, en touchant le liquide avec une baguette trempée dans l'ammoniaque, pour l'acidimétrie, où l'on ajoute un alcali titré jusqu'à ce que la coloration tourne au jaune. Dans l'un et l'autre cas, la teinture doit être au même état avant et après le titrage, pour être bien sensible au réactif acide ou basique.

La cochenille peut servir, soit à froid, soit à chaud, au dosage des alcalis et à celui des carbonates alcalins; mais en solution alcaline elle est très altérable au contact de l'air. Elle a, sur le tournesol, l'avantage d'être sensible aux carbonates alcalino-terreux, parce que son acide carminique libre déplace à l'ébullition l'acide carbonique et, en se saturant par la base, prend la coloration violette. Mais elle ne convient ni en présence des acides faibles, comme l'acide acétique, ou de leurs sels alcalins, ni pour les sels formés par les acides forts avec l'alumine ou les oxydes des métaux proprement dits. Elle tourne au violet avec le phosphate ordinaire de sodium et avec le pyrophosphate et perd cette coloration par l'addition d'un seul équivalent d'acide (sulfurique ou chlorhydrique) : c'est un phénomène que nous retrouverons avec l'héliantine.

L'extrait aqueux ou alcoolique du *bois de campèche*, pris en copeaux, présente une teinte d'un jaune rougeâtre en présence des acides et tourne au bleu intense avec les alcalis. C'est une couleur très sensible, mais extrêmement altérable en solution alcaline et qui ne supporte pas l'ébullition avec les carbonates alcalins, en sorte qu'elle ne peut guère être utilisée dans les essais alcalimétriques.

L'extrait alcoolique de la racine de *curcuma* est précipité

par l'eau ; il n'est employé que pour imbiber des bandes de papier à filtre, que l'on plonge dans la teinture à 1/7 et qu'on laisse ensuite sécher dans une armoire ou une boîte à l'abri du jour.

Ce papier ne convient pas pour les carbonates alcalins, qui donnent lieu à des phénomènes de coloration peu précis ; mais il peut, au contraire, servir d'indicateur très sensible pour les alcalis caustiques ou pour l'hydrate de baryte.

Une goutte de liquide alcalin, prise au bout d'une baguette de verre et portée sur la bande de papier de curcuma, y forme un petit anneau brun, et, si l'on verse peu à peu de l'acide chlorhydrique titré jusqu'à neutralisation, on peut reconnaître que l'anneau brun ne cesse de se produire qu'au moment où la base est exactement neutralisée.

L'*orangé de méthyle* ou *orangé de diméthylaniline*, *orangé n° III* de la maison Poirrier, *héliantine A*, peut être employé pour le titrage direct des carbonates alcalins, sans ébullition des solutions. La solution aqueuse à 1 gramme par litre est jaune ; cette coloration subsiste en présence des alcalis, mais vire au rouge sous l'influence des acides. Joly a fait observer (1) que cet indicateur peut servir à marquer la saturation de l'acide phosphorique comme acide monobasique.

Si, dans une solution contenant un équivalent d'acide phosphorique libre, colorée en rouge par quelques gouttes d'héliantine, on verse peu à peu une solution alcaline de potasse, de soude, d'ammoniaque, de chaux ou de baryte, on reconnaît que la liqueur vire au jaune et que, par conséquent, la neutralisation est obtenue quand on a versé exactement un équivalent de l'une de ces bases. L'héliantine définit donc l'acide phosphorique comme monobasique.

L'usage de l'orangé de méthyle doit être réservé pour le cas des acides minéraux forts ; les acides carbonique, borique, sulfhydrique n'ont pas d'action sur cet indicateur ; l'acide oxalique donne un virage absolument dépourvu de netteté.

(1) *Comptes rendus*, t. C, p. 55 (1885).

La *tropéoline* peut servir d'indicateur pour doser la base d'un borate, en versant un volume mesuré d'acide titré, puis neutralisant par l'ammoniaque titrée jusqu'à disparition du rouge; on pourra de même doser directement la quantité de base combinée aux acides sulfhydrique, carbonique, etc.

La *phtaléine du phénol* s'emploie en solution alcoolique au 1/30; une goutte ou deux produisent en liqueur acide un léger louche opalin, qui se change en rouge foncé en présence d'un très faible excès d'alcali.

L'acide carbonique agit sur la phtaléine, il tend à la décolorer. Si l'on verse un acide dans une solution alcaline contenant de l'acide carbonique, ce dernier, mis en liberté, s'accumulera dans la liqueur en décolorant progressivement la phtaléine avant que tout l'alcali ait été saturé par l'acide. Il en résulte une diminution de netteté du virage et une cause d'erreur d'autant plus importante que le carbonate existe en plus forte proportion. Si, par une opération inverse, on introduit un carbonate alcalin dans un liquide acide additionné de phtaléine, l'acide carbonique, qui se dissout dans le liquide, retarde le virage et diminue sa netteté.

Pour se mettre à l'abri des erreurs dues à l'acide carbonique, on devra opérer à l'ébullition.

Les sels ammoniacaux ont également une influence fâcheuse sur la netteté du virage à la phtaléine.

Les divers alcaloïdes organiques ne colorent pas la phtaléine, ce qui permet de faire servir cet indicateur au dosage des acides dans les sels alcaloïdiques. Leger a vérifié (1) que la réaction se passe comme si l'alcaloïde n'existait pas, quand on ajoute de la morphine, de la cinchonine, de la quinine, de la quinidine, de la brucine... à une quantité constante d'acide sulfurique, azotique ou chlorhydrique et qu'on verse peu à peu une solution de potasse.

La phtaléine définit l'acide phosphorique comme bibasique;

(1) *Journal de Pharmacie et de Chimie* (1885), t. I, p. 425.

si l'on a pris un équivalent d'acide phosphorique en dissolution dans l'eau et qu'après y avoir ajouté quelques gouttes de réactif, on y verse une solution alcaline titrée, on voit la coloration rouge se produire brusquement, au moment où la quantité d'alcali atteint deux équivalents.

Berthelot a remarqué (1) que les résultats fournis par la phtaléine et l'héliantine à l'égard de l'acide phosphorique sont absolument conformes à ceux des expériences thermiques dans lesquelles il a établi avec Louguinine que les trois équivalents de base, qui peuvent s'unir à un équivalent d'acide phosphorique, y sont combinés à des titres différents et y jouent chacun un rôle particulier. Il a fait voir que ces matières colorantes, ainsi que le tournesol, étant en réalité des acides et des sels, subissent les réactions ordinaires de la statique chimique et que leurs propriétés s'expliquent ainsi très bien par les données thermochimiques.

Le bichromate de potassium se conduit absolument comme l'hélianthine A en présence d'acide phosphorique, et les faits sont parfaitement d'accord avec la chaleur de formation des sels correspondants.

La *phénacétoline* en solution alcoolique convient très bien au dosage des alcalis caustiques à côté des alcalis carbonatés.

Cette matière se dissout dans les alcalis avec une couleur jaune pâle, dans les carbonates alcalins avec une couleur rouge vif; elle passe au jaune d'or en présence des acides.

Si donc à une solution contenant des alcalis libres et carbonatés on ajoute de la phénacétoline, la liqueur prend tout d'abord une teinte jaune pâle. En neutralisant alors peu à peu par l'acide sulfurique, un premier virage au rouge indique la saturation complète de l'alcali libre, un second virage au jaune d'or fixe la fin de la décomposition du carbonate.

Le *bleu soluble CLB* peut également servir au dosage des alcalis libres en présence de leurs carbonates.

(1) *Comptes rendus*, t. C, p. 207 (1885).



La solution au 1/500 reste bleue en présence des carbonates alcalins et devient rouge en présence des bases caustiques. Dans un mélange d'alcalis libres et carbonatés une ou deux gouttes de réactif développent une coloration rose. Si l'on verse de l'acide sulfurique goutte à goutte, il se produit chaque fois une teinte bleue qui disparaît par agitation, puis une nuance violette et, aussitôt après, une teinte franchement bleue marquant la saturation complète de l'alcali caustique.

Le bleu soluble caractérise l'acide phosphorique comme tribasique ; si l'on prend un équivalent d'acide phosphorique et si l'on colore par le bleu soluble, on pourra verser une solution titrée de soude et vérifier que le virage au rouge ne se produit qu'avec trois équivalents de soude.

Plusieurs autres substances organiques ont encore été proposées, depuis quelques années, comme pouvant servir d'indicateurs pour les titrages alcalimétriques des alcalis caustiques ou des carbonates. Ce sont pour la plupart des produits de synthèse.

Nous citerons notamment :

L'*alizarine*, qui, d'un bleu rouge en dissolution alcaline, passe au jaune sous l'action d'un acide (1); sa sensibilité paraît être au moins égale à celle du tournesol (2);

L'*acide rosolique*, qui devient violet par les alcalis et jaune rouge par les acides; il mérite d'être recommandé dans le cas spécial des sulfures alcalins, parce que l'hydrogène sulfuré ne le décolore pas comme la plupart des autres indicateurs. On remarquera d'ailleurs que l'acide carbonique nuit à la netteté du virage;

L'*acide pararosolique*, qui passe du rouge au jaune;

Le *nitrophénol*, qui est décoloré par les acides, comme la phtaléine du phénol.

Ces divers réactifs sont d'ailleurs tous influencés par la

(1) Schaal. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI. p. 1180.
(2) Wieland. *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XVI, p. 1989, et *Société chimique de Paris*, t. XLII, p. 462.

présence de l'acide carbonique. Les suivants, au contraire, peuvent également bien servir au titrage des carbonates :

L'*orange éthylé*, qui passe du jaune à l'orangé ;

L'*orange méthylé*, du jaune à l'orangé ;

L'*alizarine-sulfonate de sodium*, qui vire du rouge à l'orangé dans le titrage d'un alcali caustique et du rouge au jaune avec un carbonate. Celle-ci ne fournit en réalité une réaction colorée nette qu'avec les carbonates.

J. Wieland (1), qui a comparé la sensibilité de ces divers réactifs pour accuser la fin d'un titrage alcalimétrique, a été conduit à mettre en première ligne l'*alizarine sulfonate de sodium* et l'*orange éthylé* en solution de 0g05 p. 100 de liquide.

La *fluorescéine* est avantageuse, lorsqu'il s'agit de titrer une solution trouble ou colorée, dans laquelle la fluorescence verte se manifeste néanmoins très visiblement. Cette fluorescence disparaît subitement par les acides libres, elle fait alors place à une faible teinte jaune.

L'*acide sulfindigotique*, indiqué par Engel et J. Ville (2) en même temps que le bleu CLB, permet le dosage exact des bases libres en présence des carbonates alcalins.

On l'obtient en neutralisant par le carbonate de calcium la solution d'indigo dans l'acide sulfurique fumant, puis ajoutant dix volumes d'eau et filtrant. Cet indicateur garde sa coloration bleue avec les carbonates alcalins et devient jaune en présence des alcalis caustiques. Si l'on veut doser de la potasse en présence de carbonate de potassium, on met dans la liqueur deux ou trois gouttes du réactif, puis on verse peu à peu de l'acide sulfurique titré ; la coloration passe du jaune au vert, puis au bleu, quand la potasse caustique arrive à être presque neutralisée. La teinte est d'un bleu franc, lorsque l'alcali primitivement libre se trouve complètement neutralisé en présence du carbonate encore intact. Pour saisir exactement la fin de l'opération, on doit opérer sur un fond blanc ;

(1) *Deutsche chemische Gesell.*, t. XVI, p. 1989, et *Société chimique de Paris*, t. XLII, p. 462 (1884).

(2) *Comptes rendus*, 20 avril 1885.

il faut poursuivre aussi longtemps qu'une nouvelle goutte d'acide détermine une tache bleue au milieu du liquide encore légèrement verdâtre.

Le *tournesol artificiel*, préparé au moyen de l'orcine par de Luynes, est un réactif d'une extrême sensibilité; il se trouve ramené au bleu par les traces d'alcali qui se dissolvent quand on agite le liquide neutre avec une baguette de verre.

Application des méthodes par saturation.

Ces principes généraux une fois posés, voici comment on procédera à une opération.

Acide libre en solution aqueuse. — S'agit-il d'avoir le titre en anhydride azotique, par exemple, d'un acide donné : on en prendra un poids précisément égal à un dixième de l'équivalent, soit 5^{gr},400; on étendra d'eau, on ajoutera quelques gouttes de tournesol et on fera couler de la burette graduée la solution alcaline normale jusqu'à neutralisation de l'acide. Le nombre de centimètres cubes versés donnera immédiatement en centièmes la quantité d'anhydride azotique; car 100 centimètres cubes de la solution de potasse, contenant exactement un dixième d'équivalent, satureraient exactement un dixième d'équivalent d'anhydride, soit 5^{gr},4. Plusieurs sels à réaction acide peuvent être dosés de la même manière.

Si l'on voulait que les centimètres cubes exprimassent la teneur en centièmes d'acide monohydraté, il faudrait prendre pour l'essai le poids du dixième d'équivalent d'acide monohydraté, c'est-à-dire 6^{gr},3.

Les dixièmes de centimètre cube pouvant être appréciés facilement, on obtiendra une approximation au millième près, d'autant plus qu'avec la potasse caustique le changement de couleur du tournesol se fait très nettement.

Nous donnons, dans le tableau ci-après, la valeur en grammes

du dixième d'équivalent des principaux acides et de quelques sels acides :

Acide sulfurique anhydre	4gr 0
— hydraté	4,9
Sulfate acide de potassium	13,6
— de sodium	12,0
Acide azotique anhydre	5,4
— monohydraté	6,3
Acide chorhydrique	3,646
Acide oxalique anhydre	3,6
— — cristallisé	6,3
Oxalate acide de potassium	14,6
Acide acétique anhydre	5,1
— monohydraté	6,0
Acide tartrique anhydre	6,6
— monohydraté	7,5
Tartrate acide de potassium	18,8
Acide citrique	6,4
— picrique	22,9

Lorsqu'on ne fait pas couramment d'essais acidimétriques et qu'on n'a pas d'avance de liqueurs normales préparées, on peut se servir de liqueurs d'une concentration quelconque, sauf à terminer par un calcul de proportions.

Un dosage par le chlorure de baryum aura appris le titre exact de l'acide sulfurique étendu ou le poids p d'acide sulfurique contenu dans un certain volume, 50 centimètres cubes, par exemple. On trouve que le changement de couleur du tournesol se fait pour un volume V de liqueur alcaline ; le même volume saturerait un poids d'anhydride azotique donné par la formule $p \times \frac{Az^2O^5}{SO^3} = p \times \frac{108}{80} = p \times 1,35$. Pour produire la saturation avec un volume ou un poids déterminé A de l'acide à essayer, on trouve qu'il faut un volume V′ de la liqueur alcaline. Le poids correspondant de Az^2O^5, contenu dans A, est donc $\frac{V'}{V} \times 1,35p$. On s'arrange de façon que les volumes de solution alcaline employés avec les deux acides soient à peu près égaux, condition la plus favorable pour l'exactitude de la méthode.

Acide libre en solution saline. — Le procédé qui vient d'être exposé permet de déterminer non seulement l'acide libre dans une solution aqueuse, mais aussi l'acide libre dans une solution saline. Cependant, une petite modification dans la méthode est souvent nécessaire dans ce cas, l'emploi du tournesol conduisant presque toujours à des résultats incertains, lorsqu'on se trouve en présence d'un sel dont la base est précipitable par l'alcali. Les changements de teinte manquent absolument de netteté et se produisent avec lenteur. L'emploi de l'héliantine comme indicateur permet de tourner la difficulté. Cette matière colorante, rouge en présence des acides, devient jaune clair en milieu alcalin ou neutre; si donc on verse un alcali en présence d'héliantine, dans une solution métallique à excès d'acide, la solution d'abord rose virera au jaune au moment précis où tout l'acide libre se trouvera saturé.

Acide total libre et combiné. — La méthode acidimétrique est encore applicable au dosage de l'acide total libre, ou combiné à une base précipitable d'une façon complète, à l'état d'oxyde, par la potasse ou la soude caustique. Pour cela, on emploie un excès mesuré de la solution normale de potasse, on fait bouillir aussitôt et on se débarrasse, par filtration, de la base précipitée. On cherche alors à déterminer la quantité d'alcali saturée par l'acide, en chassant d'abord l'anhydride carbonique absorbé pendant l'opération et, pour cela, ajoutant de l'acide normal jusqu'à réaction faiblement acide et faisant bouillir. On titre enfin l'excès d'acide en versant de la solution alcaline jusqu'à neutralisation. Du volume total de la potasse employée on retranche celui de l'acide normal, la différence donne la proportion d'alcali saturée par l'acide que l'on veut évaluer. L'expérience donne de bons résultats avec l'azotate d'argent, l'azotate de bismuth, etc. Lorsque la solution contient plusieurs acides libres ou combinés, cet essai fait simplement connaître la proportion d'alcali que, tous ensemble, ils ont neutralisée.

Alcali libre ou carbonaté en solution aqueuse. — La détermination volumétrique d'un alcali libre ou carbonaté se fera de la même façon que celle d'un acide (page 894); on emploiera pour l'essai soit le dixième d'équivalent, soit une proportion quelconque.

L'acide titré sera ajouté progressivement en présence du tournesol à la solution alcaline jusqu'à ce qu'une dernière goutte fasse virer la couleur du bleu au rouge. Avec les carbonates, il sera plus exact, si l'on fait usage du tournesol comme indicateur, d'ajouter un petit excès d'acide titré, de porter à l'ébullition pour chasser le gaz carbonique et de revenir finalement en arrière avec une solution alcaline.

Base insoluble libre et carbonates alcalino-terreux. — L'évaluation d'une base insoluble dans l'eau, ou d'un carbonate alcalino-terreux, peut se faire également au moyen d'un acide titré :

Soit en ajoutant peu à peu l'acide à un petit volume d'eau, additionné de quelques gouttes d'héliantine et tenant en suspension l'oxyde insoluble, jusqu'à ce que le virage se produise, dû à une certaine quantité d'acide en excès se répandant dans la liqueur ;

Soit en employant tout de suite un excès d'acide titré et revenant à la neutralité à l'aide d'une solution alcaline équivalente. La différence entre les volumes respectifs d'acide et d'alcali employés représente la proportion d'acide titré combiné à la base insoluble.

Le second procédé est supérieur au premier comme exactitude et comme facilité d'exécution ; il donne des résultats satisfaisants avec la magnésie, l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre, etc., les carbonates de calcium, de baryum, etc.

Base insoluble combinée sous forme de sel soluble. — On peut, par l'emploi d'une solution alcaline titrée, évaluer la proportion d'une base insoluble combinée à un acide sous forme de sel soluble dans l'eau.

On emploiera alors comme indicateur la phtaléine du phénol, permettant de saisir la transformation d'un milieu neutre en milieu alcalin par son virage au rouge, c'est-à-dire l'instant précis où la base insoluble se trouve entièrement précipitée. Nous citerons comme exemple le dosage de l'alumine dans l'alun ammoniacal.

Ce procédé peut être considéré comme participant tout à la fois de la méthode alcalimétrique et de la méthode par précipitation.

Lorsque les bases insolubles sont susceptibles de donner naissance à des sous-sels, se précipitant avant la saturation complète (comme l'oxyde de bismuth), on devra ajouter tout d'abord un excès titré d'alcali et revenir à la neutralité par addition d'acide normal, après ébullition plus ou moins prolongée en vue de décomposer les sous-sels. Si la couleur propre de l'oxyde précipité (fer, cuivre, argent, etc.) empêche de saisir nettement le virage de l'indicateur, on s'en débarrassera par filtration.

Base insoluble avec excès d'acide. — L'emploi simultané de l'héliantine et de la phtaléine permet de résoudre ce problème.

Une addition lente de liqueur alcaline produit une décoloration de l'héliantine au moment précis où tout l'acide libre se trouve saturé. La précipitation de la base commence ensuite dans une liqueur à peine colorée et se termine à l'instant où la phtaléine, devenant rose, indique la présence d'un excès d'alcali.

Ce procédé s'appliquera par exemple au dosage de l'alumine contenue dans une solution acide de sulfate d'aluminium.

Base insoluble en suspension dans une liqueur alcaline. — Dans ce cas, on agira comme précédemment, mais en employant une liqueur acide, la succession des virages se trouvant simplement inversée. Mais, comme la dissolution de l'oxyde se fait lentement et que le virage de l'héliantine est,

par conséquent peu net, il sera préférable d'ajouter, après la décoloration de la phtaléine, un excès d'acide, que l'on déterminera ensuite par une liqueur alcaline jusqu'à décoloration de l'héliantine.

---

§ 39.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES PAR OXYDATION ET RÉDUCTION

Le principe de ces méthodes de dosage volumétrique a déjà été indiqué plus haut (page 780). L'oxydation ou la réduction du corps à doser est obtenue par l'addition d'une solution titrée, dont le volume permet de calculer la quantité du corps; la réaction finale est fournie par le réactif lui-même ou par un indicateur; l'addition de la liqueur titrée se fait progressivement, jusqu'à ce que cette réaction apparaisse (essai direct), ou bien on verse dès l'abord une quantité trop grande, mais exactement mesurée, d'un certain réactif oxydant ou réducteur, puis on neutralise l'excès par l'addition progressive d'un autre réactif agissant en sens contraire et que l'on mesure de la même façon (essai par reste).

Un assez grand nombre de réactifs peuvent servir comme oxydants ou comme réducteurs; mais peu d'entre eux présentent les qualités qui rendent facile et sûr l'emploi des liqueurs titrées.

Il convient, en effet, que le réactif se prépare aisément ou se trouve pur dans le commerce, que la dissolution étendue se conserve sans altération ou du moins sans altération rapide

au contact de l'air, enfin qu'elle donne lieu à un phénomène facilement saisissable.

Le permanganate de potassium et la solution d'iode, qui répondent très bien à ces conditions, sont les *oxydants* les plus usités; le bichromate de potassium et les hypochlorites alcalins servent plus rarement, l'eau oxygénée étendue rend service dans quelques cas. Comme *réducteurs*, on emploie surtout : l'acide oxalique ou un sel ferreux avec le permanganate, le sel ferreux avec le bichromate, l'hyposulfite ou l'arsénite de sodium avec l'iode ou parfois avec l'hypochlorite.

On donne souvent le nom de *procédés oxydimétriques* à ceux qui reposent sur l'emploi du permanganate ou du bichromate de potassium, celui de *procédés iodométriques* à ceux qui emploient l'iode avec l'hyposulfite ou l'arsénite de sodium.

PROCÉDÉS OXYDIMÉTRIQUES

1° Permanganate de potassium ou caméléon.

Le *permanganate de potassium* que l'on désigne aussi, pour abréger, sous le nom de *caméléon minéral* ou simplement de *caméléon*, se fabrique aujourd'hui industriellement et se trouve cristallisé et pur dans le commerce, sans qu'il soit nécessaire de le préparer soi-même, comme l'ont indiqué Wœhler, Pelouze, etc.

Le permanganate se dissout dans l'eau en lui donnant une belle couleur d'un rouge violet.

Son pouvoir colorant est si considérable que la moindre quantité se reconnaît à la teinte rose qu'elle communique à l'eau ou à un autre liquide incolore.

Versé dans une dissolution neutre ou faiblement acide et douée d'une certaine puissance réductive, le permanganate ($Mn^2O^8K^2$ ou MnO^4K) est réduit à l'état de peroxyde ou parfois

de sesquioxyde de manganèse hydraté, soit isolé, soit combiné avec la base, qui forme un précipité ou un trouble brun dans le liquide. Dans une dissolution contenant un très notable excès d'acide fort, il passe nettement à l'état de sel de protoxyde de manganèse sensiblement incolore et perd ainsi 5 atomes d'oxygène pour 2 de manganèse; on peut donc calculer, d'après la quantité du réactif utilisée, la quantité d'oxygène qu'il a cédée et, par suite, la quantité de substance qu'il a suroxydée.

Pour acidifier la liqueur, on doit éviter l'emploi de l'acide azotique, qui pourrait agir lui-même comme oxydant.

L'acide chlorhydrique agit sur le permanganate, soit à froid s'il est concentré, soit à chaud si la liqueur est étendue, et donne lieu à un dégagement de chlore. On peut éviter ce dégagement, soit en étendant la dissolution de beaucoup d'eau et versant le caméléon par petites quantités, soit par l'addition d'autres sels, tels que sulfates de magnésium, de zinc, de manganèse de mercure, etc...; mais il vaut mieux encore opérer en l'absence d'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique étendu et même en assez grand excès ne décompose pas le caméléon, à moins qu'il ne renferme un peu d'acide azoteux, qui agirait comme réducteur; on peut opérer avec la dissolution chaude et verser le caméléon au moyen de la burette graduée, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur rouge titrée donne au liquide une coloration rose, visible surtout devant un fond blanc. Le liquide doit être assez fortement acide pour ne pas se troubler par suite de la production d'oxyde de manganèse intermédiaire, qui ne permettrait pas de calculer exactement la quantité d'oxygène cédée par le réactif.

Préparation de la solution. — Après avoir placé dans un verre la quantité voulue de permanganate de potassium, on y verse 50 à 60 centimètres cubes d'eau distillée tiède; on agite, on laisse déposer et on décante dans un flacon jaugé; on recommence cette opération jusqu'à dissolution complète du permanganate et l'on achève de remplir la fiole jaugée avec de l'eau distillée.

La quantité de permanganate est calculée d'après le titre qu'on veut donner à la liqueur. Le sel étant anhydre, son équivalent est $1/2 Mn^2O^8K^2$ ou $MnO^4K = 158^{gr},11$; il peut céder 5 équivalents d'oxygène en se réduisant à l'état de $K^2O + 2MnO$; si donc on veut former une solution normale, capable de céder 1 équivalent ou 8 grammes d'oxygène par litre, il faudra prendre $\frac{KMnO^4}{5} = 31^{gr},62$ de permanganate cristallisé.

La liqueur déci-normale, qui est la plus employée, demande $3^{gr},162$ de sel par litre.

Dans les usines métallurgiques, où l'on a constamment à faire des dosages de fer, on titre la liqueur de telle façon que 1 litre correspond à 10 grammes de fer ou 1 centimètre cube à 10 milligrammes de fer; il faudra donc, pour former 1 litre de dissolution, employer $\frac{158,11}{28} = 5^{gr},647$ de permanganate.

De semblables solutions de permanganate se conservent très longtemps sans altération ; on peut vérifier, à plusieurs mois d'intervalle, que le titre n'a pas sensiblement changé, quand on les a gardées à l'abri des poussières atmosphériques et de la lumière du jour dans des flacons de verre ; cependant on remarque, au bout d'un certain temps, sur les parois, un dépôt brunâtre, qui indique une légère décomposition. Aussi est-il bon de vérifier de temps en temps le titre des solutions.

Afin d'éviter soit le contact du bouchon, soit l'introduction des poussières, Mohr (1) recommande l'emploi d'une fiole à jet, d'où l'on fait sortir le liquide par insufflation pour remplir la burette. On y trouve, en outre, cet avantage que le filet liquide envoyé contre la paroi de la burette ne produit pas de mousse ou de bulles difficiles à faire disparaître et gênantes pour la lecture.

Les burettes en verre, comme celle de Gay-Lussac, ou celles disposées pour insufflation d'air, soit avec la bouche, soit avec une pomme de caoutchouc, ou encore les burettes à robinet de verre conviennent très bien à l'emploi du caméléon.

(1) Mohr. *Traité d'analyse chimique par les liqueurs titrées*, 3e éd. franç., p. 197.

Il faut éviter le contact du caoutchouc et, par conséquent, ne pas se servir de burettes à pinces, où le liquide pourrait s'altérer.

La *fixation du titre du caméléon* se fait ordinairement au moyen de l'acide oxalique, du fer métallique ou du sulfate double de fer et d'ammonium.

L'acide oxalique donne lieu à la réaction suivante :

$$Mn^2O^8K^2 + 5C^2O^4H^2 + 3SO^4H^2 = 2SO^4Mn + SO^4K^2 + 10CO^2 + 8H^2O.$$

Le sulfate de fer se transforme ainsi :

$$10SO^4Fe + Mn^2O^8K^2 + 8SO^4H^2 = 2SO^4Mn + SO^4K^2 + 5(SO^4)^3Fe^2 + 8H^2O.$$

Par conséquent, un équivalent (1) de permanganate, en cédant 5 équivalents d'oxygène, convertit en acide carbonique 5 équivalents d'acide oxalique ou bien peroxyde 10 équivalents de sulfate ferreux. En d'autres termes, il faut la même quantité d'oxygène (1 équivalent) ou de permanganate (1/5 d'équivalent $= 31^{gr},62$), soit pour transformer 1 équivalent d'acide oxalique (63 grammes) en acide carbonique, soit pour faire passer 2 équivalents de fer (56 grammes) de l'état de sel ferreux à l'état de sel ferrique.

Acide oxalique. — L'acide oxalique donne d'excellents résultats; mais il faut être sûr de la pureté complète des cristaux. Un réactif impur ferait attribuer au permanganate un titre trop élevé; le contraire se produirait avec un réactif effleuri.

Pour vérifier l'état de pureté des cristaux, on essaye s'ils disparaissent sans laisser aucun résidu, lorsqu'on les chauffe sur une lame de platine bien nette; on peut aussi s'assurer de la teneur au moyen d'une liqueur alcaline exactement titrée. Au besoin, on procéderait à la purification en dissolvant dans l'eau tiède, laissant déposer seulement 10 ou 20 p. 100 des cristaux, où se concentrent les oxalates alcalins, puis décantant et laissant achever la cristallisation; après deux ou trois opérations, les cristaux desséchés à l'air libre sont absolument purs et répondent à la formule $C^2O^4H^2.2H^2O$.

L'équivalent de cet acide étant égal à 63, on en prend 1/100

(1) Nous rappellerons ici que le mot *équivalent* doit s'entendre dans le sens de *poids moléculaire monovalent.*

(soit $0^{gr},63$), on dissout dans l'eau acidifiée par l'acide sulfurique et on chauffe vers 35° à 40°, puis on verse avec la burette la liqueur de caméléon. La coloration rouge disparaît d'abord lentement, en passant par le brun et le jaune; une fois commencée, la décoloration va plus vite et devient presque instantanée, si le liquide est suffisamment acide et étendu, jusqu'au moment où une dernière goutte produit une teinte rose persistante. On fait alors la lecture. La réaction finale est tellement nette, que l'on ne peut avoir aucune hésitation et que deux opérations successives donneront absolument le même résultat.

Si l'on veut faire une solution *normale*, on calcule, comme il a été dit pour l'alcalimétrie, la quantité d'eau à ajouter pour que chaque centimètre cube réponde à 63 milligrammes d'acide oxalique et, après avoir étendu la liqueur, on vérifie l'exactitude du titre.

Pour la solution *déci-normale*, chaque centimètre cube devra correspondre à $6^{mg},3$ d'acide oxalique. Enfin, si l'on veut établir une solution de permanganate, dont chaque centimètre cube corresponde à 10 milligrammes de fer, il devra oxyder $11^{mg},25$ d'acide oxalique.

Fer métallique. — On prend du fil de fer fin, bien malléable, ne renfermant que des traces de carbone et d'autres substances étrangères, que l'on peut évaluer à 0,45 p. 100 environ, on vérifie qu'il soit bien net, exempt de rouille, et on le frotte au papier de verre ; enfin, on en pèse exactement $0^{gr},562$, en coupant un morceau principal auquel on ajoute d'autres petits morceaux ou de la poudre préparés avec des ciseaux ou avec la lime.

On dissout dans l'acide sulfurique étendu et chauffé à l'ébullition, en opérant dans une fiole ou dans un tube long, incomplètement fermé au moyen d'un bouchon portant un tube étroit, afin de laisser sortir le gaz sans laisser rentrer l'air. On peut ainsi obtenir la dissolution du fer à l'état de sel de protoxyde, ne renfermant que des traces de peroxyde.

On évite même ces simples traces en ajoutant ensuite quel-

ques granules de zinc pur et continuant l'ébullition, de manière à réduire le peu de sel ferrique qui pouvait exister.

On ajoute de l'eau distillée, récemment bouillie, on décante dans le vase où doit être fait le titrage; à plusieurs reprises on remet de l'eau distillée, on laisse déposer le zinc et on décante le liquide; on arrive ainsi à un volume de 80 à 100 centimètres cubes. On procède alors au titrage, en ajoutant le caméléon.

Il y a disparition immédiate de la couleur rouge après chaque goutte, jusqu'au moment où le sel ferreux est entièrement peroxydé. La coloration qui se produit alors, n'est pas elle-même bien persistante, elle disparaît au bout de quelques minutes; mais cette disparition lente ne peut pas se confondre avec le phénomène précédent; elle est due à une tout autre cause : la décomposition de l'acide permanganique devenu libre, par l'acide sulfurique; il se sépare du peroxyde de manganèse et le liquide devient trouble.

On peut donc encore de cette façon fixer le titre du caméléon, mais avec moins de certitude qu'avec l'acide oxalique, parce que les impuretés du fer métallique, celles du zinc (qui peut être un peu ferreux) et enfin l'état d'oxydation du sel dissous peuvent occasionner de petites inexactitudes.

Sulfate de fer et d'ammonium. — On évite les difficultés de préparation de la dissolution ferreuse précédente en prenant pour point de départ le sulfate double de fer et d'ammonium, qu'on trouve dans le commerce en cristaux d'un vert bleuâtre, limpides et non efflorescents ou que l'on prépare, comme l'a indiqué Mohr (1), à qui l'on doit l'introduction de ce réactif dans l'analyse. Ce sel répond à la formule $SO^4Fe + SO^4(AzH^4)^2 + 6H^2O$. Son équivalent 196, est précisément égal à sept fois celui du fer contenu.

Pour correspondre à 1 équivalent d'acide oxalique (63) il faudra donc, au lieu de 56 de fer, 392 du sel double. Ce sel peut servir, comme les réducteurs précédents, à la fixation du

(1) Mohr. 3e édit. franç., p. 192.

titre du caméléon. Il donne, à la vérité, une légère coloration rouge avec le sulfocyanure de potassium, ce qui indique l'existence d'un peu de sel ferrique; mais on a maintes fois vérifié que l'erreur est à peine sensible et moindre que celles qu'entraîne l'emploi du fer considéré comme chimiquement pur (Fleischer).

Oxalate de sodium, Oxalate de plomb. — Les oxalates de sodium et de plomb ont également été proposés comme moyen de titrage du permanganate de potassium (Stolbe, *The Analyst*; Pawloff, *Journal de la société physico-chimique russe*). Ces sels présentent l'avantage de cristalliser sans eau et de n'être aucunement hygroscopiques; mais leur préparation, à l'état de pureté, est entourée de tant de difficultés que le procédé est peu avantageux par rapport aux précédents.

Emploi du caméléon. — Le permanganate de potassium peut être employé au dosage volumétrique de nombreuses substances réductives agissant soit directement, soit par l'intermédiaire d'un autre oxydant.

Nous citerons les sels de cuivre (Cu^2O), de mercure (Hg^2O), d'étain (SnO), d'antimoine (Sb^2O^3), de fer au minimum (FeO), de bismuth (BiO), de molybdène (Mo^2O^3), etc., les acides arsénieux (As^2O^3), phosphoreux (Ph^2O^3), sulfureux (SO^2), azoteux (Az^2O^3), iodhydrique (HI), sulfhydrique (H^2S), etc.

Le zinc sera déterminé d'après l'action de son sulfure sur le perchlorure de fer : $Fe^2Cl^6 + ZnS = 2FeCl^2 + ZnCl^2 + S$; le sel ferreux produit sera dosé par le permanganate.

Les oxalates solubles seront acidifiés par l'acide sulfurique, modérément chauffés, puis traités par le permanganate.

Les oxalates insolubles de calcium, de baryum, de strontium et de plomb pourront être soumis au même traitement, avec l'acide chlorhydrique.

Beaucoup de matières organiques peuvent être oxydées par le permanganate.

L'eau oxygénée le réduit, en perdant autant d'oxygène qu'elle lui en enlève.

Une autre série de dosages s'effectuent en procédant par réduction sur des composés suroxydés, MnO^2, Co^2O^3, Az^2O^5, etc., au moyen de l'acide oxalique ou du sulfate ferreux, avec acide sulfurique, et déterminant, par le permanganate, la quantité de réducteur qui a été transformée.

2° Bichromate de potassium.

L'emploi du bichromate de potassium, proposé par Penny, est basé sur les propriétés oxydantes qu'il possède à l'égard du protoxyde de fer en solution acide :

$$2CrO^3 + 6FeO = Cr^2O^3 + 3Fe^2O^3.$$

Le bichromate de potassium $Cr^2O^7K^2$ se trouve pur et anhydre dans le commerce. Il se conserve longtemps sans altération, lorsqu'il a été desséché par fusion; sa dissolution est également très stable. Il renferme quelquefois comme impureté du sulfate de potassium, que l'on ne peut déceler sûrement à l'aide du chlorure de baryum, l'acide chromique formant avec la baryte un sel très peu soluble. Pour rechercher l'acide sulfurique, on décomposera donc tout d'abord l'acide chromique par une solution acide de protochlorure d'étain, ou par de l'alcool et de l'acide chlorhydrique, ou par de l'eau oxygénée avec HCl, et l'on ajoutera ensuite le chlorure de baryum.

Le prussiate rouge ou ferrocyanure de potassium sert d'indicateur. Quelques gouttes de prussiate sont déposées sur une assiette et l'on y transporte, vers la fin de l'opération, des gouttes de la solution du sel ferreux que l'on a peroxydé par le bichromate. Tant que l'oxydation n'est pas complète, le prussiate se colore en un bleu verdâtre ou grisâtre; il passe au brun lorsque tout le sel est peroxydé. Il faut, pour que cette réaction se produise nettement, que le prussiate rouge ne renferme pas de prussiate jaune, ce dont on s'assurera en ajoutant au réactif indicateur une dissolution d'un persel de fer légèrement teintée par le caméléon; la coloration obtenue devra être franchement brune, sans mélange de bleu ou de vert.

Sous l'action de la lumière, la dissolution de ferricyanure ne

se conserve pas, elle se transforme partiellement en ferrocyanure; elle devra donc être placée dans une bouteille en verre coloré enfermée dans une boîte.

Préparation de la solution. — Un équivalent de bichromate, soit 147gr,30, peut oxyder 6 équivalents de protoxyde de fer, en abandonnant 3 équivalents d'oxygène; un tiers d'équivalent de bichromate, soit 49gr,1, cédera donc 1 équivalent d'oxygène en peroxydant 2 équivalents de protoxyde de fer; ce sera la solution normale.

La solution déci-normale contiendra un trentième d'équivalent de bichromate, soit 4gr,910 par litre; elle correspondra à un dixième d'équivalent d'oxygène par litre ou à 1/10.000 d'équivalent par centimètre cube, peroxydant 2/10.000 d'équivalent d'oxyde de fer, soit 5mgr,6.

Lorsque la solution de bichromate est spécialement préparée en vue de servir au dosage du fer, on la titre de telle façon que 1 litre corresponde à 10 grammes ou 1 centimètre cube à 10 milligrammes de fer; pour cela, on étend à 1 litre la solution de $\frac{147,30}{6 \times 28} = 0^{gr},8768$ de bichromate. On fait également usage d'une solution dix fois plus étendue, dont chaque centimètre cube correspond à 1 milligramme de fer.

La vérification du titre se fait à l'aide du fer métallique ou du sulfate ferreux ammoniacal.

On emploie comme réactif antagoniste du bichromate, le sel de Mohr ou sulfate double de fer et d'ammonium, dont une solution acide à 39gr,2 par litre correspond à la solution déci-normale de bichromate. Streng avait proposé le protochlorure d'étain en solution chlorhydrique; mais Mohr fit observer que la réaction est incertaine dans un milieu acide et exige pour se produire un milieu alcalin.

En employant comme intermédiaire un protosel de fer, on dose facilement à l'aide du bichromate les composés oxydants: acide chromique, acide azotique, bioxyde de manganèse, etc.

Le perchlorure de fer, partiellement réduit par le protochlo-

rure d'étain, par le protoxyde de cuivre, par le cuivre, etc., permet également la détermination volumétrique de ces métaux à l'aide du bichromate :

$$Cu^2O + Fe^2Cl^6 + 2HCl = 2CuCl^2 + 2FeCl^2 + H^2O.$$
$$Cu + Fe^2Cl^6 = CuCl^2 + 2FeCl^2.$$

Enfin, les acides azoteux et hypoazotique réduisent la liqueur chromique et peuvent être appréciés directement. En employant une solution ferreuse titrée, pour fixer la proportion de bichromate inaltérée, on a par différence la proportion réduite par les acides à déterminer.

PROCÉDÉS IODOMÉTRIQUES

Le dosage volumétrique de l'iode libre a trouvé de nombreuses applications dans la chimie analytique, depuis que Bunsen a montré qu'on peut y ramener le dosage d'un grand nombre de substances qui décomposent l'iodure de potassium et mettent l'iode en liberté (par exemple le chlore, le brome), ou qui chauffées avec l'acide chlorhydrique dégagent du chlore (comme les acides chlorique, iodique, chromique, et les peroxydes), parce que le chlore dégagé peut à son tour être employé à mettre de l'iode en liberté.

Le principe de la méthode volumétrique de dosage de l'iode a été établi pour la première fois par Dupasquier, qui se servit de l'empois d'amidon comme témoin de la présence de l'iode libre.

Schwartz a indiqué l'emploi de l'hyposulfite de sodium fondé sur la réaction découverte par Fordos et Gélis :

$$2(S^2O^3Na^2) + 2I = 2NaI + S^4O^6Na^2.$$

Il procédait par addition progressive d'hyposulfite, jusqu'à décoloration de l'iodure d'amidon.

Bunsen s'est servi d'une dissolution aqueuse d'acide sulfu-



reux très étendue (contenant au plus 0,05 pour 100 en poids de SO^2), en versant un volume mesuré de cette solution plus que suffisant pour convertir l'iode en acide iodhydrique :

$$SO^2 + H^2O + 2I = 2HI + SO^4H^2,$$

puis ajoutant de l'empois d'amidon et ensuite une solution titrée d'iode jusqu'à apparition de la couleur bleue. Le volume de cette solution faisait connaître la quantité d'acide sulfureux qui avait été mise en excès et, par conséquent, la proportion d'iode libre qui existait primitivement dans la liqueur.

On emploie généralement aujourd'hui une combinaison des deux procédés en dépassant et revenant sur ses pas par la solution d'iode, comme Bunsen, et en se servant, comme Schwartz, d'hyposulfite de sodium de préférence à l'acide sulfureux, qui est trop facilement altérable au contact de l'air et qui donne des résultats beaucoup moins sûrs.

1° Iode et hyposulfite de sodium.

Préparation des liqueurs titrées. — On se sert d'une dissolution titrée d'iode et d'une dissolution titrée d'hyposulfite de sodium, que l'on prépare de la façon suivante (suivant les prescriptions de Mohr) :

On pèse dans une petite capsule ou un verre de montre, exactement 1/10 d'équivalent d'iode pur et sec ou $12^{gr},7$ qu'on fait aussitôt passer dans une fiole ou un flacon jaugé de 1 litre ; on y ajoute 150 à 200^{cc} d'eau et 18 à 20 grammes d'iodure de potassium. (Ce sel doit être bien exempt d'iodate. Il ne doit pas se colorer en brun par l'acide sulfurique ou chlorhydrique ; et, mieux encore, si l'on en dissout un peu dans l'eau et qu'on y ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon et d'acide chlorhydrique, il ne doit pas se produire de coloration bleue, qui serait due à la réaction de l'acide chlorhydrique HCl sur

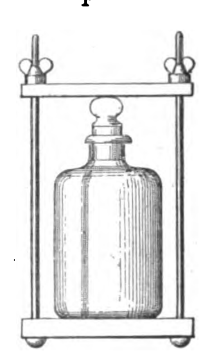


Fig. 256.

l'acide iodique IO^5. La fiole étant bien fermée par un bouchon à l'émeri (fig. 256), on agite à différentes reprises de manière à dissoudre l'iode à froid ; puis on ajoute progressivement de l'eau jusqu'au trait de jauge et on remue assez longtemps, pour rendre la liqueur parfaitement homogène.

Cette dissolution titrée doit être conservée à l'abri de la lumière et dans un endroit frais, pour ne pas changer de titre ; on prend même souvent la précaution de la distribuer en plusieurs petits flacons de 300 à 400^{cc}, que l'on place dans des boîtes en carton pour les protéger contre la lumière.

En général, l'iode pur trisublimé conduit à une solution exactement titrée par simple pesée du 1/10 d'équivalent ; certains chimistes préfèrent cependant prendre comme point de départ une solution d'acide arsénieux, corps fixe, inaltérable, sur lequel l'iode agit en donnant lieu à la réaction :

$$4I + As^2O^3 + 2H^2O = As^2O^5 + 4HI.$$

Nous trouverons plus loin la description de cette méthode et son emploi généralisé à un grand nombre de dosages.

Pour préparer la solution d'hyposulfite de sodium, on dissout directement dans l'eau ce sel cristallisé ; sa composition répond à $S^2O^3Na^2 + 5H^2O$; son équivalent est 124 ; comme 2 équivalents de ce sel correspondent exactement à 1 équivalent d'iode, on prendra, pour former 1 litre de solution décime, 24^{gr},8 de cristaux. La dissolution se fait avec absorption de chaleur très sensible. Il importe que la solution ne renferme pas de sulfite, qui déterminerait une altération rapide. SO^2 est révélé par $BaCl^2$, qui donne un précipité de SO^4Ba, quand on y ajoute un peu de dissolution d'iode.

La solution d'hyposulfite reste assez longtemps inaltérée, quand on la conserve à l'abri de la lumière. Elle s'affaiblit cependant un peu par oxydation et laisse déposer un peu de soufre blanc. Il est donc nécessaire d'en reprendre le titre, quand elle est préparée depuis un certain temps. Il faut d'ailleurs vérifier et au besoin corriger le titre, par comparaison avec la solution d'iode, lors de la préparation.

Pour cela, dans un verre à fond plat, on verse 20^{cc} de la solution d'hyposulfite, puis un peu d'empois d'amidon, et, avec une burette de Gay-Lussac ou de Mohr (à robinet de verre), marquant les dixièmes de centimètre cube, on fait couler la solution d'iode en agitant constamment jusqu'à apparition de la couleur bleue d'iodure d'amidon. Si le titre est exact, on doit avoir employé exactement 20^{cc} de la liqueur. Il est facile en général de se procurer de l'hyposulfite pur et d'obtenir ainsi la liqueur au titre voulu. Supposons cependant qu'il y ait un écart et que deux essais aient montré que les 20^{cc} d'hyposulfite étaient transformés par 19^{cc},6 de la liqueur titrée d'iode; c'est que le titre réel est seulement $\frac{19,6}{20}$ ou $\frac{98}{100}$; il aurait donc fallu, pour 1.000^{cc} : $24^{gr},8 \times \frac{100}{98} = 25^{gr},3$, c'est-à-dire 0^{gr},50 de plus qu'il n'en a été mis. — On arrivera exactement au titre normal en ajoutant cette quantité (0^{gr},50) augmentée de ce qui a été pris pour les deux essais de 20^{cc} chacun $\left(\frac{40}{1,000} \times 24^{gr},8 = 0^{gr},99\right)$, soit en tout $0,50 + 0,99 = 1^{gr},49$, et complétant le litre avec de l'eau; on a ainsi une solution qui correspond exactement à celle d'iode sous un volume égal.

On peut encore déterminer le titre d'une solution d'hyposulfite en employant comme point de départ le bichromate de potassium. Ce sel, porté à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique concentré, dégage 6 atomes de chlore, que l'on utilise pour séparer une quantité équivalente d'iode d'une solution d'iodure de potassium :

$$Cr^2O^7K^2 + 14HCl = 6Cl + Cr^2Cl^6 + 2KCl + 7H^2O,$$
$$6KI + 6Cl = 6I + 6HCl,$$

204^{gr},6 de bichromate correspondront à 759^{gr},2 d'iode et 1 atome d'iode (127^{gr}) correspond à 723^{gr},6 d'hyposulfite.

Bunsen, pour effectuer cette opération, emploie un petit ballon *a* (fig. 257) de 50^{cc} de capacité environ, muni d'un tube abducteur *b* dont la pointe est étirée et légèrement recourbée. La cornue C contient une solution d'iodure de potassium

à 10 p. 100. Il introduit dans le ballon *a* environ 50 milligrammes de bichromate pulvérisé et desséché, puis de 30 à 40^{cc} d'acide chlorhydrique fumant. Par l'emploi de la chaleur prolongée jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient un temps suffisant pour distiller un tiers du liquide, tout le chlore produit dans la réaction passe dans la cornue, où il déplace une quantité équivalente d'iode. Après refroidissement de la solution, on établit l'équivalence avec la solution d'hyposulfite, que l'on ajoute jusqu'à décoloration complète; on revient en arrière en présence d'empois par quelques gouttes de la solution d'iode, dont on connaît la force par rapport à celle d'hyposulfite, et l'on établit finalement le titre exact de cette dernière en tenant compte: 1° du nombre de centimètres cubes employés; 2° du calcul des nombres équivalents établissant que 1 de bichromate correspond à $\frac{1425,6}{294,68} = 4,8378$ d'hyposulfite.

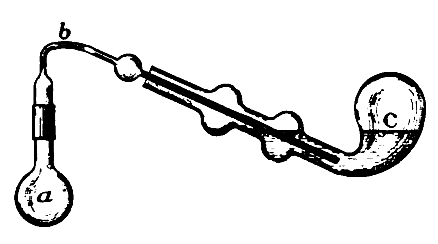
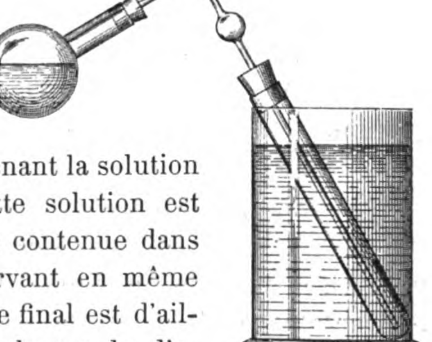


Fig. 257.

Mohr emploie pour la même détermination l'appareil ci-contre (fig. 258). Le tube abducteur se termine au fond d'un tube en verre de 30 à 35 centimètres de long et de 25 à 30 millimètres de diamètre, contenant la solution d'iodure de potassium. Cette solution est maintenue froide par l'eau contenue dans une éprouvette à pied servant en même temps de support. Le titrage final est d'ailleurs conduit comme dans le cas du dispositif recommandé par Bunsen.


Fig. 258.

L'*empois d'amidon* se prépare en faisant bouillir quelques

minutes de l'amidon avec 100 fois son poids d'eau pure. On laisse déposer dans une éprouvette, puis on décante ou on filtre. — La solution limpide donne des résultats plus nets que celle où flottent des particules solides.

Cette solution s'altère assez vite et, au bout de quelques jours, ne donne plus qu'une coloration brune par l'iode. Pour ne pas recommencer souvent la préparation de l'empois et en avoir qui se conserve, on fait bouillir l'amidon dans l'eau; on laisse reposer l'empois clair, puis on décante sur un filtre (la filtration est beaucoup moins lente, quand on a fait geler l'empois clair pendant l'hiver et que, après l'avoir fait dégeler, on laisse déposer les flocons, décante et filtre). On sature complètement le liquide avec du chlorure de sodium et on ajoute encore quelques cristaux de sel. On conserve en flacons de 100 à 200^{cc}.

Une autre méthode réussissant également assez bien consiste à préparer dans un mortier de verre une bouillie claire avec 5^{cc} d'une solution potassique à 10 pour 100 et 1 gramme d'amidon. On fait tomber cette bouillie dans uu vase contenant 150^{cc} d'eau bouillante, on agite bien, on filtre. L'empois alcalin ainsi obtenu est très sensible et se conserve pendant une huitaine de jours.

Dosage de l'iode libre. — Lorsqu'il s'agit de doser l'iode libre, on opérera de la façon suivante, selon qu'il est à l'état solide ou à l'état de dissolution.

Iode solide. — Si l'iode est solide, on le pèse, on le dissout dans une solution d'iodure de potassium tenant environ 1 partie de KI dans 10 parties d'eau (KI ne doit pas renfermer d'iodate, voy. p. 820). Quand tout l'iode est dissous, on étend d'eau, on met dans un verre à fond plat, puis on verse avec la burette graduée la solution titrée d'hyposulfite de sodium jusqu'à décoloration complète de la liqueur. On prend note du volume d'hyposulfite V. On ajoute alors 3 à 4 centimètres cubes d'empois d'amidon et on fait couler d'une autre burette graduée la solution d'iode titrée jusqu'à apparition de la couleur bleue persistante. On lit le volume d'iode employé V'. En re-

tranchant ce volume du premier (V — V'), on a exactement le volume d'hyposulfite qui aurait suffi à produire la transformation de l'iode, que l'on avait à doser, ou le volume de la solution titrée d'iode qui renferme une quantité égale de ce corps.

Iode dissous. — La dissolution d'iode libre peut avoir été produite par l'action sur l'iodure de potassium du chlore dégagé, comme dans les appareils de Bunsen et de Mohr, à l'aide de l'acide chlorhydrique agissant sur un composé suroxygéné.

L'opération est absolument la même.

Il faut seulement avoir soin de laisser refroidir la dissolution avant d'y verser l'hyposulfite, parce qu'il pourrait y avoir, à chaud, formation de sulfate de sodium par réaction de l'iode libre sur le tétrathionate de sodium.

Il faut également, si la dissolutinn est acide, craindre son action décomposante sur l'hyposulfite ajouté en excès et mesurer immédiatement par l'iode l'excès d'hyposulfite, ou éviter cette décomposition en saturant l'acide par du bicarbonate de sodium pur.

Si l'on veut, dans une dissolution, évaluer l'*iode libre* et *l'iode combiné*, on y arrive par deux opérations, l'une pour l'*iode libre*, conduite comme il a été dit plus haut, l'autre pour doser l'*iode total ;* pour cela on ajoute Fe^2Cl^6 (bien exempt d'acide azotique ou de chlore, par exemple, préparé par Fe^2O^3 et HCl), on chauffe dans une cornue ou un petti ballon avec tube de dégagement se rendant à une dissolution d'odure de potassium maintenue froide ; l'iode est totalement distillé, qu'il soit libre ou combiné (car $FeCl^3 + MI = FeCl^2 + MCl + I$). On le dose par la solution titrée d'hyposulfite de sodium. (Duflos, Fresenius, *Anal. quant.*, 6e édit. française, pages 408 et 414.)

2° Iode et arsénite de sodium.

Dans quelques circonstances, on emploie comme réducteur l'arsénite de sodium au lieu de l'hyposulfite. Il présente sur celui-ci l'avantage de pouvoir agir directement, non seulement

sur l'iode, mais aussi, et de la même façon, sur le brome, le chlore et les hypochlorites, en passant à l'état d'arséniate, tandis que ces oxydants transforment l'hyposulfite, non pas, comme fait l'iode, en tétrathionate, mais en sulfate par une réaction toute différente.

L'acide arsénieux ne s'oxyde pas à l'air, lorsqu'il est dans une solution acide, et s'oxyde très lentement dans une solution alcaline. Le chlore, le brome ou l'iode le peroxydent difficilement dans une solution acide, mais le transforment au contraire très vite et complètement en acide arsénique, lorsqu'il est en combinaison avec les alcalis en liqueur alcaline ou neutre.

La réaction est la même avec le chlore ou avec l'iode :

$$AsO^3Na^3 + 2I + 2NaOH = AsO^4Na^3 + 2NaI + H^2O.$$

Si l'on fait usage d'une dissolution d'iode, la fin de la réaction pourra être marquée par la coloration de l'empois d'amidon ; mais il faudra éviter qu'il y ait de l'alcali en liberté, parce qu'il empêcherait l'apparition de la coloration bleue, et l'on devra se servir uniquement de carbonates ou de bicarbonates alcalins, bien qu'il rendent la transformation de l'acide arsénieux en acide arsénique moins rapide que les alcalis caustiques.

Mohr a reconnu que le sesquicarbonate d'ammonium donne les meilleurs résultats et que l'arsénite de potassium agit plus vite et plus énergiquement que le sel de sodium.

Préparation des liqueurs. — On se sert de deux liqueurs titrées d'iode et d'arsénite de potassium. La solution décinormale d'iode se prépare comme il a été dit plus haut (page 820) et contient 12^{gr},7 d'iode par litre. La solution correspondante d'arsénite doit contenir 1/2 dixième d'équivalent d'acide arsénieux, puisque 1 équivalent de As^2O^3 prend 2 équivalents d'oxygène pour se transformer en As^2O^5. L'équivalent étant $\frac{As^2O^3}{2} = 99$, il faudra prendre $\frac{1}{10} \times \frac{99}{2} = 4^g,95$ d'anhydride arsénieux pur pour former 1 litre de liqueur.

On trouve dans le commerce l'anhydride arsénieux sublimé assez pur; il convient cependant de constater s'il se volatilise sans résidu et s'il ne renferme pas de sulfure, qui rendrait la dissolution alcaline beaucoup plus altérable, à cause de la facilité avec laquelle le sulfosel attire l'oxygène de l'air. L'essai se fait simplement en chauffant entre deux capsules de porcelaine, de façon à condenser les vapeurs sur celle de dessus, tandis qu'elle est encore froide; on vérifie si le premier dépôt est bien blanc, il ne renferme alors ni réalgar, ni orpiment; s'il était coloré, il faudrait continuer la sublimation sous la cheminée, en remplaçant la capsule supérieure par une capsule froide, jusqu'à ce que le dépôt fût parfaitement blanc.

On pèse exactement $4^{gr},95$ de l'anhydride arsénieux pur, réduit en poudre, on le met dans un petit ballon et on le dissout en majeure partie par digestion avec 200 centimètres cubes d'eau environ, à laquelle on ajoute 8 à 10 grammes de bicarbonate de potassium; après avoir agité fréquemment, on décante la partie claire et on cherche à dissoudre le dépôt avec une nouvelle quantité d'eau et de bicarbonate; on fait passer dans un flacon jaugé de 1 litre les liqueurs de décantation et de lavage, qui arrivent à contenir tout l'acide arsénieux et environ 40 grammes de bicarbonate; on remplit le vase jusqu'au trait.

Pour vérifier le titre de cette solution, on en verse 10 centimètres cubes dans un verre, puis ajoutant de l'empois d'amidon préparé comme plus haut et laissant tomber avec précaution de la burette graduée la liqueur décime d'iode, on doit produire la coloration bleue exactement avec 10 centimètres cubes; s'il y avait une différence, il faudrait faire la correction déjà indiquée (page 822).

Chlorométrie.

On peut se servir de la solution titrée d'arsénite comme de celle d'hyposulfite pour les dosages d'iode, de sulfures, etc. Quelques chimistes la préfèrent même, comme ayant un titre plus fixe; mais elle est employée principalement pour les

opérations chlorométriques, c'est-à-dire celles qui ont pour but la détermination du chlore actif dans les hypochlorites, le chlorure de chaux, l'eau de chlore, etc.

Le chlore agit plus énergiquement que l'iode ; mais il attaque l'empois d'amidon, qu'il ne faut, par conséquent, pas mettre dans la dissolution ; on a alors recours à un papier amidonné, préparé en trempant des bandes de papier-filtre dans de l'eau contenant, avec l'empois d'amidon, quelques gouttes d'iodure de potassium ; on peut laisser sécher ou employer le papier encore humide. On se sert aussi de papier écolier, collé à l'amidon, après l'avoir trempé dans une solution d'iodure.

On verse avec la burette graduée la solution titrée d'arsénite dans le liquide chlorurant et, de temps en temps, on porte, avec l'agitateur, une goutte de liquide sur une bande de papier ioduré ; il se produit une tache bleue, dont l'intensité diminue vers la fin de l'opération. On continue dès lors avec précaution et l'on s'arrête dès qu'une goutte ne produit plus de tache bleue. C'est la méthode indiquée par Pénot. Elle a l'avantage de n'exiger qu'une seule liqueur titrée ; mais elle est un peu longue et l'on est très exposé à dépasser le point exact de saturation. Pour y remédier, on peut mettre à part 1 ou 2 centimètres cubes de la solution chlorurante pour pouvoir réparer l'erreur.

Lorsqu'on a les deux solutions titrées, il est préférable de verser, dès l'abord, dans la liqueur chlorurante, une quantité mesurée d'arsénite plus que suffisante pour s'emparer de tout le chlore, puis d'ajouter un peu d'empois d'amidon et de carbonate d'ammonium et de faire couler la solution titrée d'iode jusqu'à apparition de la coloration bleue. C'est alors un dosage par reste, mais qui se fait dans des conditions bien plus satisfaisantes.

Applications.

Les applications du procédé iodométrique sont extrêmement nombreuses, parce qu'il peut servir, soit à des dosages directs,

soit à des dosages par une voie plus ou moins détournée.

On peut procéder au dosage direct des substances susceptibles d'être décomposées ou de passer à un degré supérieur d'oxydation sous l'influence de la solution d'iode : c'est le cas de l'hydrogène sulfuré, des monosulfures et des sulfhydrates de sulfures alcalins; c'est aussi celui de l'acide sulfureux, des sulfites et hyposulfites, de l'acide arsénieux, de l'oxyde d'antimoine, du protoxyde d'étain, etc.

On peut doser, directement aussi, celles qui sont réduites par l'hyposulfite ou par l'arsénite de sodium et notamment l'iode, le brome ou le chlore libre, les hypochlorites.

Mais on peut aussi employer les mêmes réactifs pour doser, par voie détournée, un grand nombre d'autres corps : les uns parce qu'ils mettent de l'iode en liberté en réagissant sur l'iodure de potassium (c'est ce qui arrive avec le chlore, le brome, l'ozone, l'acide iodique, l'acide bromique, etc.); d'autres, parce que, en réagissant sur l'acide chlorhydrique, ils peuvent dégager une quantité proportionnelle de chlore, qu'on fait agir à son tour sur une solution d'iode (c'est le cas des nombreux composés oxygénés que l'on dose par le procédé de Bunsen, nous en avons vu l'application à la détermination du titre de l'hyposulfite par l'emploi du bichromate de potassium); d'autres enfin, parce qu'ils peuvent former avec l'acide hyposulfureux un composé insoluble qu'on isolera et qu'on titrera par la solution d'iode (par exemple l''hyposulfite double de potassium et de bismuth).

Ces applications seront décrites avec les détails nécessaires, lorsque nous étudierons la détermination quantitative des divers éléments.

---

§ 40.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES PAR PRÉCIPITATION

Le caractère commun de ces méthodes est que la réaction entre le corps à doser et la liqueur titrée donne naissance à un composé insoluble. Lorsqu'il ne se forme plus de précipité, malgré l'addition du même réactif, l'opération est terminée. Mais, dans la plupart des cas, on aurait la plus grande peine à en saisir exactement la fin, soit que la réaction ne s'effectue que lentement, soit qu'elle exige un excès de solution, soit que le liquide ne s'éclaircisse pas avant un temps assez long, etc.

On peut chercher par trois procédés différents à connaître le moment précis où la réaction est achevée.

1° Dans le cas où le précipité se rassemble assez vite et assez nettement pour qu'on puisse observer le liquide clair, avant d'y ajouter une nouvelle goutte de la solution titrée, on cherche à constater si cette addition détermine un nouveau précipité et on s'arrête au moment où elle ne produit plus aucun trouble. Peu de réactions se prêtent à un pareil examen; l'une des plus remarquables est celle de l'azotate d'argent sur un chlorure en dissolution, permettant de doser, soit l'argent, soit le chlore.

2° On peut ajouter dans le liquide un indicateur capable de produire une réaction caractéristique, mais seulement après que le corps à doser aura été précipité complètement. L'apparition de ce phénomène avertira de la fin de la réaction. De très bons exemples nous sont fournis, soit par la précipitation du chlore au moyen de l'azotate d'argent en présence d'arséniate de

sodium ou de chromate de potassium ajouté comme indicateur, soit par la précipitation de l'argent au moyen du sulfocyanure d'ammonium en présence d'un sel ferrique; le précipité rouge dans le premier cas, la coloration rouge dans le second annoncent que le chlore ou l'argent est entièrement précipité.

Si l'indicateur ne peut pas être introduit dans le liquide, on peut néanmoins l'employer, mais alors en le mettant en gouttes isolées sur une assiette et portant au contact de ces gouttes, avec la baguette qui sert à mélanger les liquides, des gouttes de la liqueur. La fin de la réaction doit être indiquée par un phénomène de coloration, se produisant par le mélange de ces gouttes, phénomène qui commence ou qui cesse, au moment où la réaction se termine (dosage de l'acide phosphorique en solution acétique par un sel d'uranium, en employant comme indicateur le ferrocyanure de potassium, qui donne un précipité brun avec le sel d'uranium, aussitôt que celui-ci est en excès).

3° Enfin, il peut arriver qu'en présence d'une certaine substance qu'il s'agit de doser, l'indicateur ne donne aucun précipité avec le réactif ajouté, parce qu'il se forme un composé défini bien soluble, et que le précipité ne commence à apparaître que quand la substance est entrée tout entière dans ce composé défini. Le dosage volumétrique du cyanogène par l'azotate d'argent, en présence de chlorure de sodium, est ainsi fondé sur la formation d'un cyanure double de potassium et d'argent soluble ($KCy + AgCy$) (Liebig).

On peut également citer le bichlorure de mercure, qui ne donne un précipité rouge dans l'iodure de potassium que lorsque le composé soluble ($HgI^2 . 2KI$) a achevé de se former (Personne).

CHAPITRE XIII

§ 41.

ESSAIS COLORIMÉTRIQUES

Les essais colorimétriques sont fondés sur ce fait, que certains corps communiquent à leurs dissolutions une coloration très marquée, d'autant plus intense qu'ils sont en proportion plus grande, du moins dans certaines limites.

On admet que des solutions préparées dans des conditions analogues présentent, pour une épaisseur égale, la même intensité de coloration (ou le même pouvoir absorbant pour les rayons lumineux) lorsqu'elles renferment, à égal volume, la même quantité de la substance colorante.

On peut d'ailleurs prendre différents procédés pour faire la comparaison entre une solution donnée et d'autres solutions contenant des quantités connues de la même substance.

1° On peut avoir une série de flacons de verre incolore, de même volume et de même diamètre, que l'on remplit de liqueurs titrées préparées à l'avance, par exemple avec 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 milligrammes de cuivre dissous dans l'acide azotique et ensuite dans un excès d'ammoniaque (procédé Leplay); ces diverses solutions sont étendues d'eau jusqu'à former toujours le même volume, 1/2 litre par exemple.

Ayant à évaluer le cuivre contenu dans une solution préparée

de la même manière et étendue jusqu'à un volume égal, on l'introduit dans un flacon exactement pareil aux autres et on compare la teinte bleue à celle des solutions types, rangées à la suite les unes des autres par ordre d'intensité de couleur, avec des intervalles suffisants pour qu'on puisse y placer le flacon à essayer. On l'approche des flacons dont la teinte paraît la plus semblable; il faut avoir soin d'éclairer de la même façon, en plaçant l'échelle colorée en face du jour, devant un papier blanc; on juge alors si la liqueur à essayer paraît avoir exactement la même teinte que l'un des types, le quatrième par exemple, et on en conclut qu'elle renferme la même quantité de substance, soit 4 milligrammes de cuivre; ou bien on trouve que la teinte est intermédiaire entre celle du n° 3 et celle du n° 4, c'est-à-dire qu'elle contient plus de 3 et moins de 4 milligrammes, ou, comme approximation, 3 1/2 milligrammes de cuivre (à moins de 1/2 unité près).

C'est par un procédé analogue que se fait la détermination du manganèse à l'état de métaphosphate manganique, du fer à l'aide du ferricyanure, du cobalt par le chlorure roséocobaltique, etc.

Pour que cette méthode soit à recommander, il faut que les liqueurs types, qui servent à la comparaison des teintes, puissent être conservées longtemps sans aucune altération, dans des flacons bien bouchés; s'il n'en était pas ainsi, il faudrait, du moins, que la préparation des types fût une opération très facile et très rapide.

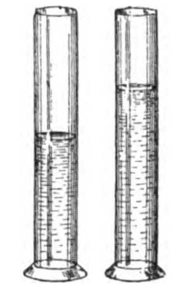


Fig. 259.

2° On peut se borner à préparer, avec une quantité connue de la substance, une seule liqueur colorée, pour la comparer à celle, de même nature, dont on veut évaluer la teneur. Il faut alors verser les deux solutions dans deux éprouvettes absolument semblable est d'égal diamètre; on les place à côté l'une de l'autre, devant un papier blanc ou un verre blanc dépoli, de manière à apprécier la teinte des liquides par transparence (fig. 259).

Les deux éprouvettes sont divisées en centimètres et dixièmes de centimètre cube.

On ajoute de l'eau pure ou, dans d'autres cas, de l'alcool, c'est-à-dire un dissolvant incolore, dans le liquide le plus coloré, en ayant soin de mélanger aussitôt, soit par agitation avec une baguette, soit par retournement de l'éprouvette, fermée avec la main, soit par insufflation d'air au fond du tube, de manière à avoir une solution homogène, et on la compare au liquide le moins coloré; quand on est arrivé à une parfaite égalité de teinte, on fait la lecture des volumes. Les poids de matière dissoute sont proportionnels aux volumes des deux dissolutions, que l'on peut considérer comme identiques, à égalité de volume.

Pour simplifier le calcul, on peut étendre la solution type jusqu'à un degré déterminé, tel que la quantité de matière contenue, par centimètre cube, soit exprimée par un nombre très simple, 1/10 ou 1/100 de milligramme par exemple; puis on ajoute du dissolvant à la seconde liqueur, jusqu'à ce qu'on ait réalisé l'égalité des teintes. La simple lecture du volume fait alors connaître directement la quantité cherchée.

Telle est la méthode employée par Jacquelin pour l'évaluation du cuivre dans les minerais pauvres ou les scories, par Eggertz pour la détermination du carbone combiné dans les aciers, et que l'on peut appliquer à un grand nombre de recherches, soit avec de petites éprouvettes tenues à la main, soit avec des éprouvettes graduées à pied, mais toujours exactement calibrées;

3° On peut encore se servir de deux éprouvettes graduées et de même calibre, que l'on pose, à côté l'une de l'autre, sur une feuille de papier blanc et que l'on regarde suivant leur axe (fig. 260). Dans l'une on verse la dissolution à examiner et on en mesure le volume; ou bien on verse une partie de cette dissolution, jusqu'à un volume déterminé; dans l'autre, on introduit peu à peu une solution de titre connu de la même substance, et l'on s'arrête au moment précis où les deux tubes,

Fig. 260.

vus en long, présentent la même teinte. On lit le volume du second liquide et on en conclut sa teneur et, par suite, la teneur du premier, qui lui est égale, si toutefois les deux calibres sont bien exacts et si la solution colorée n'éprouve aucune décomposition dans l'eau.

C'est admettre implicitement qu'il faut la même quantité de matière colorante pour produire le même effet, quelle que soit l'épaisseur du liquide. On le vérifie aisément en mettant dans les deux éprouvettes une égale quantité du même liquide colorant, constatant l'égalité de teintes suivant l'axe, puis ajoutant de l'eau pure dans l'une des éprouvettes et contrôlant si les teintes restent égales.

Il serait moins commode, mais possible, d'opérer d'une façon différente de celle qui précède et de mettre dans la première éprouvette une quantité connue du liquide de teneur connue, puis de verser dans la seconde le liquide à essayer, jusqu'à égalité de teintes. Le mode d'essai suivant est fondé sur cette observation.

4° On peut se servir d'une éprouvette graduée unique, vue suivant l'axe, pour l'essai de diverses solutions d'une même substance colorante. Il suffit pour cela de placer sous l'éprouvette à pied et sur le papier blanc une lame de verre colorée d'une teinte dont la couleur soit complémentaire de celle de cette substance.

On verse dans l'éprouvette une solution titrée de la substance, en quantité suffisante pour obtenir la teinte blanche ou grise produite par la neutralisation des teintes complémentaires. On lit le volume de la solution et on calcule, une fois pour toutes, la quantité de substance colorée correspondante.

Pour les essais ultérieurs, on se place dans les mêmes conditions, avec le même verre coloré complémentaire, et on verse la solution à essayer jusqu'à l'exacte neutralisation des deux teintes l'une par l'autre. La quantité de matière colorante sera la même que dans la première épreuve; il suffira donc de mesurer le volume de la seconde solution

pour pouvoir calculer sa teneur, mais toujours à la condition que la liqueur colorée n'éprouve aucune dissociation par le fait de sa dilution plus ou moins grande dans l'eau.

Colorimètres.

On se sert souvent, pour vérifier l'égalité des teintes, dans les deux tubes, soit transversalement, soit parallèlement à l'axe, des appareils qu'on nomme *colorimètres*.

Celui de *Houton-Labillardière* et celui de *Salleron* sont destinés à l'observation de deux tubes d'égal diamètre, où les teintes sont ramenées à la même intensité par addition de liquide incolore (Voir 2e méthode, page 833). Les deux tubes sont fermés par en bas et placés tout près l'un de l'autre sur un support. On règle convenablement l'éclairage au moyen d'un miroir opalin. Lorsqu'on est arrivé à l'égalité des teintes, on compare entre elles les hauteurs des liquides dans les tubes calibrés, ou bien on mesure les volumes des liquides qui ont été introduits.

L'appareil de *Collardeau* se compose de deux tubes horizontaux, qui peuvent s'allonger à la façon des lunettes et qui sont fermés à leurs deux extrémités par des disques de verre. On agit sur les deux ou sur un seul de façon à établir l'égalité des teintes, et on lit les volumes au moyen des divisions marquées sur les tubes en cuivre, qui entrent l'un dans l'autre à frottement doux, sans laisser sortir le liquide.

Mais l'emploi de ces colorimètres ne présente pas grand avantage dans les essais dont nous parlons et l'on se borne le plus souvent à l'usage de tubes ou d'éprouvettes bien calibrées, placées devant une surface blanche, opaque ou translucide, comme nous l'avons dit plus haut.

Le colorimètre complémentaire de *A. Müller* est fondé sur l'emploi d'une lame colorée d'après la 4e méthode exposée page 835.

Le cylindre vertical destiné à recevoir le liquide est fermé inférieurement par une plaque de verre plane, transparente et incolore (fig. 261). Il est placé sur une boîte en bois B percée

d'un large orifice et contenant un miroir M, dont on peut, à l'aide de pignons P, P', régler l'inclinaison de manière à réfléchir verticalement la lumière blanche des nuages. On place sous la plaque de verre incolore un disque de verre V ayant la couleur complémentaire de celle du liquide à examiner, jaune orangé pour un liquide bleu, vert pour un liquide rouge, etc.

Pour arriver à neutraliser exactement les couleurs et à voir de la lumière blanche, il faut modifier l'épaisseur de liquide traversée par le rayon lumineux; à cet effet, on y fait descendre un cylindre plein C en verre incolore ou, plus ordinairement, un tube en verre, fermé à sa partie inférieure par une plaque de verre plane et incolore, tube qui glisse à frottement dans le disque de liège fermant le vase. On l'abaisse dans le liquide, jusqu'à ce que l'on soit arrivé à la neutralisation exacte des deux teintes complémentaires, et, regardant horizontalement le bas du tube, on note sa hauteur, c'est-à-dire l'épaisseur du liquide coloré, au moyen d'une échelle divisée en millimètres, dont le zéro est placé au bas du vase.

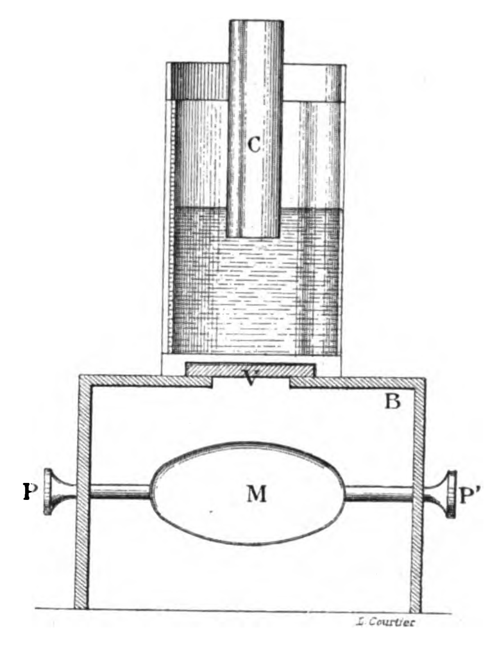


Fig. 261.

Le *colorimètre de J. Dubosq* est fondé sur la comparaison de deux liquides de même espèce, plus ou moins colorés, dont on modifie l'épaisseur jusqu'à ce qu'ils produisent sur l'œil des effets identiques. C'est une modification de la 3e méthode décrite page 834.

L'appareil comprend deux vases cylindriques en verre A,A' (fig. 262), dont le fond est formé par une glace plane; ces vases, qui reposent sur une tablette horizontale en cristal, sont destinés à recevoir les deux liquides colorés que l'on doit comparer. Deux plongeurs cylindriques en cristal B,B', à faces supérieure et inférieure bien planes et parallèles, peuvent s'élever plus ou moins dans les liquides et laisser, par conséquent, au-dessous de chacun d'eux une hauteur plus ou moins grande, que l'on peut mo-

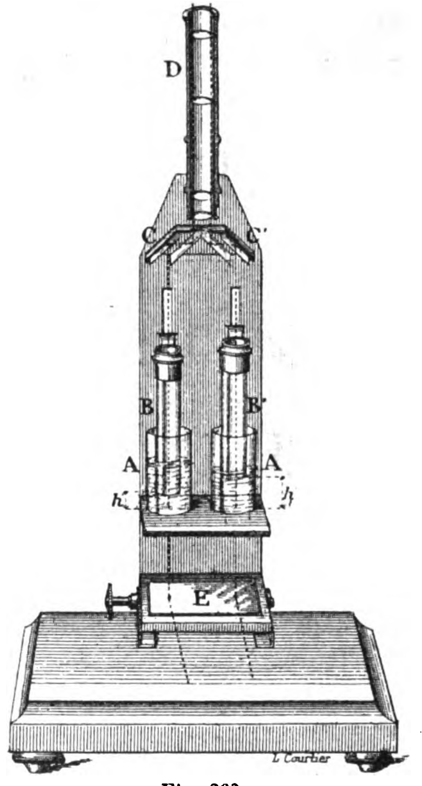
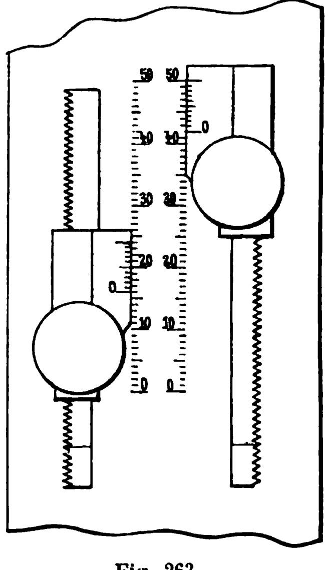


Fig. 262.


Fig. 263.

difier aisément à la main, en agissant sur un bouton engrenant avec une crémaillère verticale, située derrière la planche qui sert de support (fig. 263); une échelle graduée, placée le long des fentes, permet de lire, pour chaque position, l'épaisseur du liquide au-dessous de chaque plongeur.

On fait traverser les deux vases par deux faisceaux de lumière parallèles et de même origine; à cet effet, un miroir incliné

E (fig. 262) recevant la lumière diffuse d'une croisée, la renvoie verticalement au-dessous de la tablette en verre; chaque faisceau traverse ensuite la glace du fond des vases, puis le liquide et le cylindre plongeur. Il rencontre alors un parallèlipipède en verre C ou C', où il pénètre et d'où il sort normalement, après avoir subi deux réflexions intérieures. Les deux faisceaux suivent une marche absolument symétrique et arrivent parallèlement suivant l'axe d'une petite lunette D, par laquelle on les observe.

Les deux verres étant vides, on commence par descendre les plongeurs jusqu'au contact de la glace, puis on règle la position de l'instrument et l'inclinaison du miroir, de manière que les deux moitiés du champ circulaire qu'on voit dans la lunette, se montrent d'une intensité aussi égale que possible.

On verse alors dans l'un des tubes la solution normale, dans l'autre la solution à comparer, et, ayant donné à la première une épaisseur et, par suite, une teinte convenable, on régle, de l'autre côté, la position du second plongeur, de façon à obtenir une teinte absolument égale sur les deux moitiés du champ que l'on aperçoit dans la lunette. La comparaison des deux images que l'on veut rendre également colorées, se fait d'une manière facile et sûre, parce qu'elles viennent se placer en contact immédiat, suivant le diamètre d'un même cercle, dont elles occupent les deux moitiés.

Lorsque l'égalité de teinte se trouve réalisée, les deux tranches liquides traversées par les deux faisceaux lumineux produisent, par leur coloration, une égale absorption sur la lumière.

On admet que le pouvoir absorbant des liquides colorés est en raison inverse de la hauteur des colonnes traversées par les rayons lumineux :

$$\frac{p'}{p} = \frac{h}{h'},$$

et comme, pour une même matière colorante, on admet aussi que le pouvoir absorbant est proportionnel à la quan-

tité de matière dissoute dans l'unité de volume du liquide :

$$\frac{p'}{p} = \frac{m'}{m},$$

on en tire la conséquence :

$$\frac{m'}{m} = \frac{h}{h'}.$$

Les quantités de matières colorantes sont inversement proportionnelles aux hauteurs traversées pour produire le même degré d'absorption ou la même coloration.

La lecture des deux hauteurs marquées sur les échelles permet donc de comparer les teneurs des deux liquides. Connaissant la quantité de matière colorante contenue dans l'unité de volume de la solution normale (m), on obtient celle contenue dans l'unité de volume de la solution à essayer en multipliant la première par le rapport inverse des hauteurs :

$$m' = m \times \frac{h}{h'}.$$

Emploi du spectroscope. — On peut, dans certains cas spéciaux, déterminer la teneur en substance colorante d'après l'épaisseur nécessaire pour produire l'apparition ou la disparition de certaines bandes du spectre. Par exemple, le spectre d'absorption du sang est caractérisé par deux bandes dans le vert, qui, pour une certaine concentration, se réunissent en une seule.

CHAPITRE XIV

ANALYSE DES GAZ

HISTORIQUE

L'analyse des gaz est d'une très grande importance, tant au point de vue scientifique qu'au point de vue de la pratique industrielle.

Le chimiste ne doit pas négliger d'étudier avec grand soin, qualitativement et quantitativement, les gaz dont le dégagement accompagne une réaction nouvelle ou peu connue. Le physiologiste et l'hygiéniste ont besoin d'être fixés sur les différentes altérations que peut subir l'air respirable ou le gaz des poumons, celui du sang, etc. Le métallurgiste et l'industriel ont le plus grand intérêt à connaître la composition des mélanges gazeux qui se produisent dans les divers fourneaux et appareils de chauffage.

Cette importance capitale de l'analyse des corps gazeux n'avait pas échappé aux premiers chimistes, qui, dès la fin du XVIIIe siècle, commencèrent l'étude de la constitution intime des corps. Pour faire l'histoire complète de l'analyse gazométrique, il faudrait parler des conquêtes successives de la chimie tout entière.

Nous ne devons pas nous laisser entraîner à des développements historiques, qui dépasseraient de beaucoup le cadre de cet ouvrage, et nous nous bornerons à présenter les méthodes actuellement usitées.

§ 42.

PRISE D'ESSAI

Pour tirer des conclusions utiles d'une analyse de gaz, il est avant tout indispensable que l'échantillon soumis aux essais possède bien exactement la composition moyenne du mélange que l'on se propose d'étudier. Ce résultat est presque toujours facile à atteindre dans un travail fait au laboratoire, alors que les volumes gazeux produits sont relativement faibles. Il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de réactions industrielles, susceptibles de donner naissance à des volumes de gaz énormes et de composition parfois très variable, soit en des points différents, soit à des instants différents, comme cela a lieu dans les foyers par exemple. Dans ce cas, des précautions spéciales sont nécesaires pour obtenir même une simple approximation.

Au laboratoire.

On a souvent à étudier, au cours d'une réaction quelconque, un gaz qui se dégage dans un vase fermé muni d'un

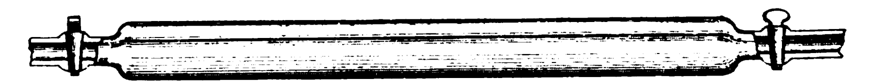


Fig. 264.

col, tel que ballon, cornue, flacon à tubulure. Le gaz est alors conduit par l'intermédiaire d'un tube de verre ou de métal sous une éprouvette pleine, renversée sur la cuve à eau ou à mercure, suivant les caractères de solubilité ou d'énergie chimique du gaz étudié.

On emploie également avec avantage des tubes dont les

deux extrémités rétrécies sont munies de robinets (fig. 264), que l'on ouvre pour livrer passage au gaz qui balaye l'air intérieur. Le tube, purgé d'air par le courant gazeux, est fermé à ses deux extrémités à l'aide des robinets de verre et peut alors conserver longtemps sans altération le gaz qui s'y trouve contenu.

Lorsqu'une faible chaleur n'altère pas le gaz, on peut remplacer le tube à robinets par un tube à pointes effilées, que l'on scelle ensuite par un coup de chalumeau.

Si le volume gazeux à recueillir doit être assez considérable, on remplit par déplacement un ballon à col étranglé, que l'on ferme ensuite à la lampe.

S'agit-il d'étudier le contenu gazeux de tubes scellés, souvent employés pour produire des réactions à haute température sous des pressions plus ou moins fortes? On chauffe avec précaution la pointe effilée du tube; dès que le verre se ramollit, la pression intérieure provoque une fine soufflure, par laquelle le gaz se dégage très régulièrement; il ne reste plus qu'à placer cette pointe sous une éprouvette renversée sur la cuve à mercure ou à conduire le gaz sous la même éprouvette par l'intermédiaire d'un caoutchouc dont on a aussitôt coiffé la pointe.

L'extrémité effilée du tube peut aussi être brisée avec les doigts, soit au-dessous de l'éprouvette à mercure, soit à l'intérieur d'un tube de caoutchouc placé comme dans le cas précédent; mais cette opération est plus délicate et, si la pression intérieure est un peu forte, il est à craindre que le tube vole en éclats; on devra en tous cas l'envelopper dans un linge, pour éviter les projections dangereuses de fragments de verre plus ou moins volumineux.

Prélèvement d'un échantillon d'air.

Rien n'est plus simple que de puiser de l'air remplissant un espace facilement accessible.

Si le volume à prélever est faible, on se sert de tubes scellés

à la lampe ou fermés par un robinet, dans lesquels on a fait le vide aussi parfaitement que possible en employant la pompe Sprengel. Il suffit d'ouvrir ces tubes à l'endroit où l'on veut effectuer la prise d'essai, puis de les refermer à l'aide du robinet ou de la lampe.

Dans le cas où il serait nécessaire de prélever un volume plus considérable, on fait usage d'un ballon (fig. 265), dont le col porte une garniture métallique munie d'un robinet et soigneusement mastiquée, ballon dans lequel le vide a été fait aussi complètement que le permettent les machines actuellement en usage.



Fig. 265.

On obtient un résultat aussi exact, sans qu'il soit besoin de faire usage de machines à vide, en remplissant complètement d'eau bouillie ou de mercure les appareils décrits précédemment et les vidant ensuite au contact de l'atmosphère que l'on veut étudier. Le liquide s'écoule et se trouve remplacé par un volume d'air égal au sien.

Enfin, lorsque les volumes à recueillir doivent être très grands, on fait usage d'aspirateurs à eau et l'air est recueilli, soit dans des flacons séchés à l'avance, mis en relation avec l'aspirateur, soit dans l'aspirateur lui-même lorsque l'humidité n'est pas à craindre. Les modèles d'aspirateurs sont très nombreux; l'un des plus communs et des plus simples est formé d'un vase en tôle de 50 à 100 litres de capacité (fig. 266). La tubulure inférieure T est recourbée et munie d'un robinet; le gaz est aspiré par le tube r; sa température est donnée par le thermomètre t. Connaissant le volume d'eau écoulée pendant l'aspiration, l'on en déduira celui de l'air aspiré à 0° et sous la pression normale à l'aide de la formule $V_0 = \frac{V(H-f)}{0,760\,(1+\alpha t)}$ dans laquelle V est le volume d'eau, t la température de l'air indiquée par le thermomètre, H la pression barométrique à la fin de l'aspiration, f la tension maximum de la vapeur d'eau à la température de l'expérience.

Nous citerons encore l'appareil à retournement d'Isidore Pierre (fig. 667), permettant d'aspirer une quantité indéfinie de gaz avec un volume d'eau relativement faible; cet aspirateur

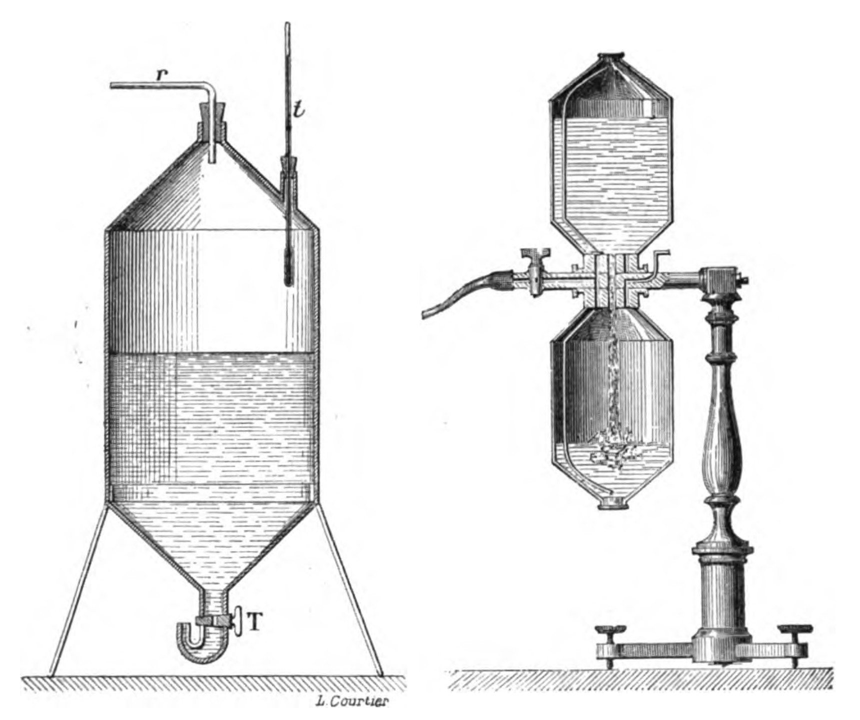


Fig. 266. Fig. 267.

permettra de remplir d'air ou d'un gaz quelconque, puisé dans un espace assez grand, les flacons préalablement desséchés qui lui seront reliés.

Mentionnons enfin les trompes à eau et à mercure, dont l'emploi n'est guère possible qu'au laboratoire même ou dans son voisinage immédiat.

Prise d'essai des gaz du sol.

Les gaz contenus dans le sol peuvent être extraits en employant un dispositif analogue à celui de Boussingault et Lévy. Après avoir creusé un trou dans la terre, ils y plaçaient un tube muni d'un robinet à son extrémité supérieure et terminé

à sa partie inférieure par une pomme d'arrosoir, préalablement remplie de gravier, dans le but de diminuer le volume d'air qu'elle pouvait contenir. Ayant ensuite comblé le trou avec de la terre, ils fermaient le robinet, abandonnaient l'appareil un ou deux jours, puis aspiraient lentement l'air à l'aide d'un flacon plein d'eau. Il serait certainement préférable de remplacer l'aspirateur à eau par un ballon muni d'un robinet dans lequel on aurait fait le vide ; un petit compteur à mercure servirait à régler l'aspiration.

Récemment, Schœsing fils a décrit un appareil (1) permettant d'extraire les gaz du sol en évitant toute fouille, sans entraîner d'air extérieur, tout en faisant connaître exactement la profondeur d'où ils proviennent. Il est formé d'un tube d'acier ayant un peu plus de 1 mètre de long, 10 millimètres de diamètre extérieur et $1^{mm},5$ à 2 millimètres de diamètre intérieur (fig. 268) ; l'extrémité qui doit pénétrer dans le sol est légèrement conique, tandis que la partie supérieure peut être coiffée par une pièce cylindrique en acier EF reposant sur une rondelle K. Le tube contient intérieurement un fil d'acier ABCD, qui, entrant à frottement et venant affleurer l'extrémité inférieure, empêche ainsi l'obstruction du canal par la terre qui pourrait s'y loger lorsque l'on enfonce le tube. Ce fil dépasse de 3 centimètres environ l'extrémité supérieure du tube et vient se placer dans un conduit disposé à cet effet dans la pièce d'acier EF. Deux méplats LL′ permettent de saisir le

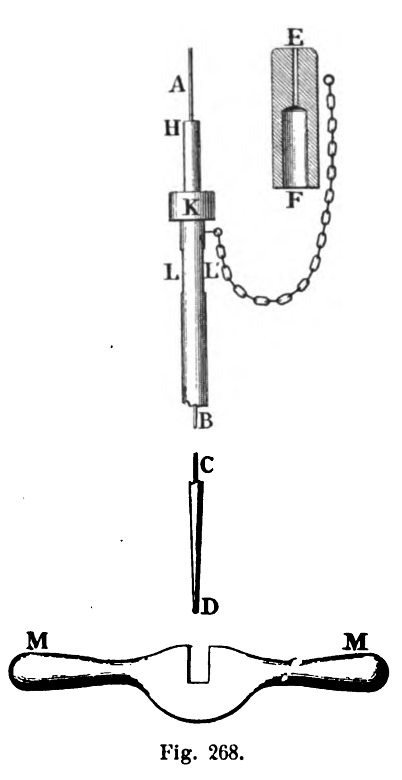


Fig. 268.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6ᵉ série, t. XXIII, p. 364.

tube avec une clef MM, lorsqu'on veut l'arracher des sols compacts où il se trouve engagé.

Lorsque le tube est enfoncé dans le sol, on en retire le fil d'acier et on place sur l'extrémité H le caoutchouc N (fig. 269) serré par une pince X ; on fixe le tube PQR portant un tube à essai O contenant un peu de mercure, et maintenu par le bouchon S, qui le ferme incomplètement ; en T se trouve reliée une ampoule de verre U de 15 à 18 centimètres cubes présentant deux étranglements sur les parties étirées et communiquant par un caoutchouc avec un réservoir de mercure V.

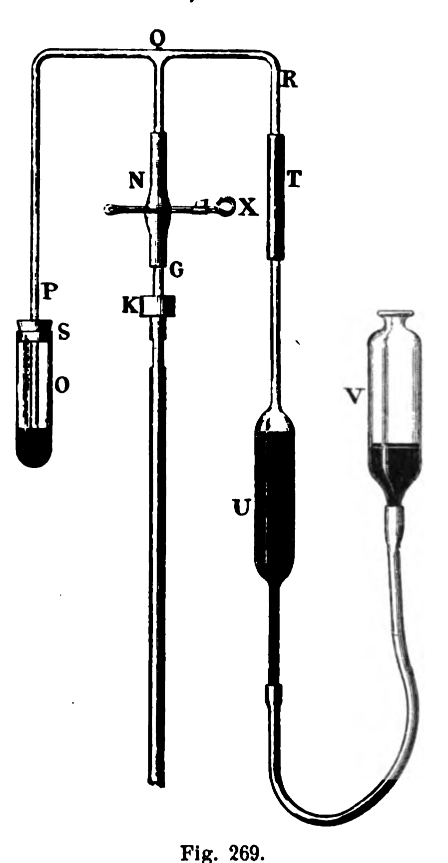


Fig. 269.

Pour faire une prise de gaz, on élève V au-dessus de U, ce qui chasse l'air par O, dont le mercure fait fonction de soupape. Lorsque l'ampoule U est pleine de mercure, on ouvre la pince X et l'on abaisse lentement le réservoir V. On aspire ainsi quelques centimètres cubes de gaz, que l'on rejette par O comme précédemment. Cette opération est renouvelée deux ou trois fois. Finalement, on abaisse complètement V et, lorsque l'ampoule U ne contient plus de mercure, on la sépare par un coup de chalumeau donné aux endroits étranglés.

Prise d'essai des gaz contenus dans les eaux.

Pour extraire les gaz dissous dans l'eau, on aura recours soit à l'ébullition, soit de préférence à l'emploi combiné du vide et d'une douce chaleur.

La première de ces méthodes se trouve réalisée par le dispositif suivant (fig. 270) :

A est un ballon exactement rempli de l'eau, dont on veut étudier les gaz ; C un petit ballon à deux tubulures, dont l'une est reliée au ballon A par un caoutchouc à vide B, serré fortement à l'aide d'une pince P, et dont l'autre se prolonge par un tube recourbé E, ayant au moins 80 centimètres de hauteur. Ce tube se termine dans une cuve à mercure F.

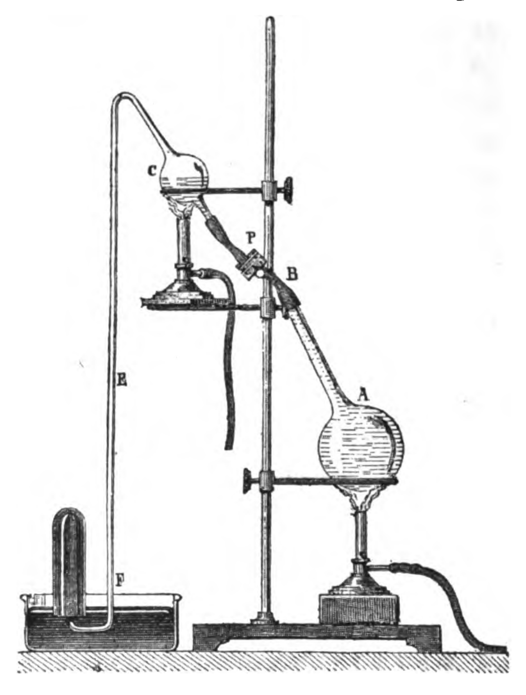


Fig. 270.

Le petit ballon C contient un peu d'eau, que l'on fait tout d'abord bouillir jusqu'à sa disparition presque complète, de façon à chasser l'air contenu en C et en E ; on laisse alors refroidir C, puis l'on desserre la pince P et l'on porte à l'ébullition l'eau du ballon A, après avoir disposé l'éprouvette de façon à recueillir les gaz dégagés.

L'appareil conseillé par Jacobsen, mais dont l'emploi nous semble moins pratique pour les essais faits au laboratoire, ne diffère du précédent que par la substitution d'un tube T étranglé

à ses deux extrémités (fig. 271) à l'ensemble formé par le tube à dégagement et l'éprouvette de l'appareil ci-dessus.

Le ballon A est complètement rempli de l'eau que l'on veut étudier et l'ampoule B reçoit un peu plus que son demi-volume d'eau distillée, que l'on porte à l'ébullition pour chasser l'air contenu en B et en T. Lorsque l'on juge ce résultat atteint, on ferme l'étranglement C d'un coup de chalumeau et l'on fait bouillir une heure environ l'eau contenue en A; puis, en élevant la température de B à l'aide d'une lampe à alcool, on provoque une dilatation générale de l'eau contenue en A et en B, de telle sorte que le volume total des deux ballons se trouve occupé par le liquide, et d'un nouveau coup de chalumeau on sépare le tube T rempli des gaz dégagés. Cette opération fort délicate peut être utilisée dans les cas où l'emploi du mercure présenterait de très grandes difficultés, par exemple à bord des navires destinés aux expéditions scientifiques.

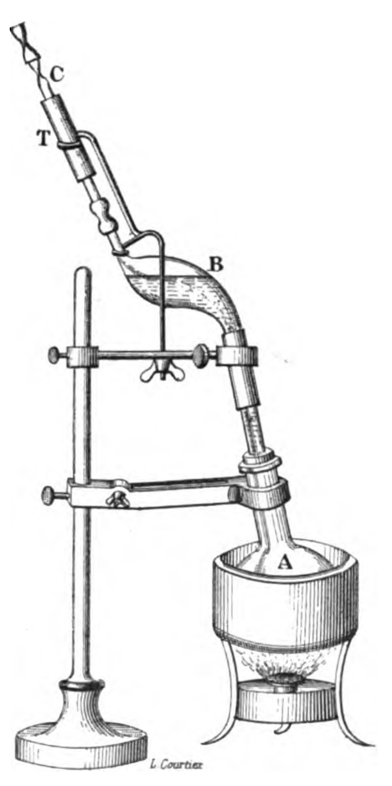


Fig. 271.

L'extraction à l'aide du vide se fait en employant la machine d'Alvergnat ou la trompe à mercure.

On fait d'abord le vide dans le ballon A (fig. 272), en le mettant en communication par le caoutchouc *t* et le robinet à trois voies R avec la machine à mercure ou la trompe; puis on fait pénétrer l'eau contenue dans le vase V dans l'intérieur du ballon A, en manœuvrant le robinet R. Le robinet à trois

voies étant alors remis dans sa position primitive, on recueille les gaz qui se dégagent dans une petite éprouvette E, disposée sur la cuve à mercure surmontant la chambre barométrique de la machine. On peut activer le dégagement en chauffant légèrement le ballon A, dont le col allongé est alors entouré d'un réfrigérant, destiné à provoquer la condensation des vapeurs aqueuses.

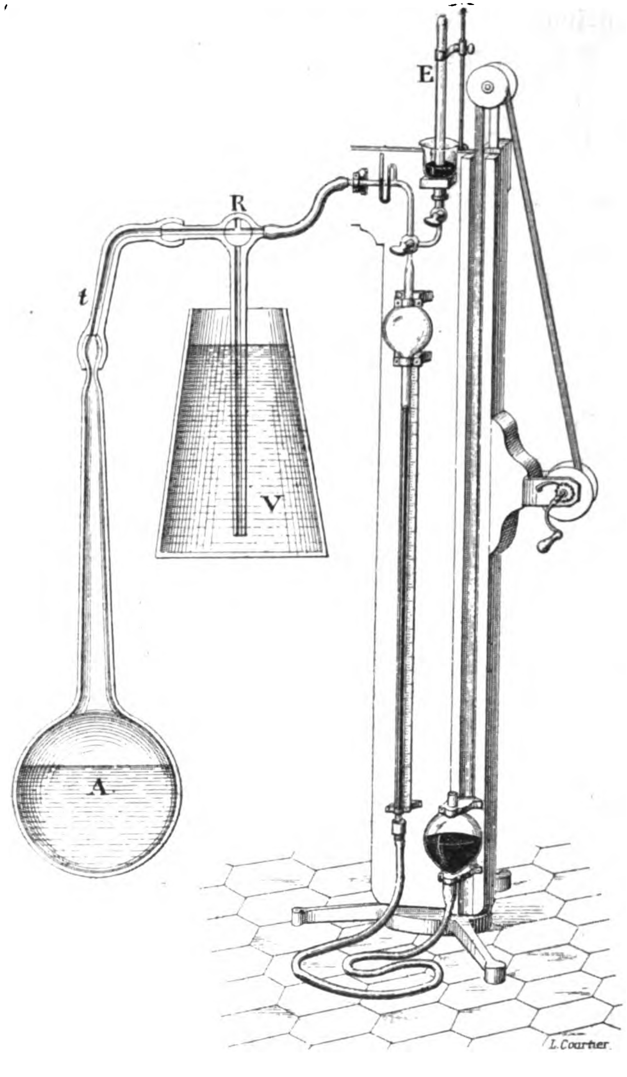


Fig. 272.

Lorsque l'on ne possède pas de machine à mercure munie d'un robinet à trois voies, permettant l'introduction de l'eau à essayer dans le ballon A, on remplace ce dernier par un ballon D (fig. 273) à deux tubulures, dont la supérieure est en communication avec la machine et l'inférieure avec le flacon contenant l'eau à analyser par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc et d'un robinet *r* (1)

(1) *La vie dans les Eaux*, par le Dr P. Regnard. 1891, G. Masson, éditeur.

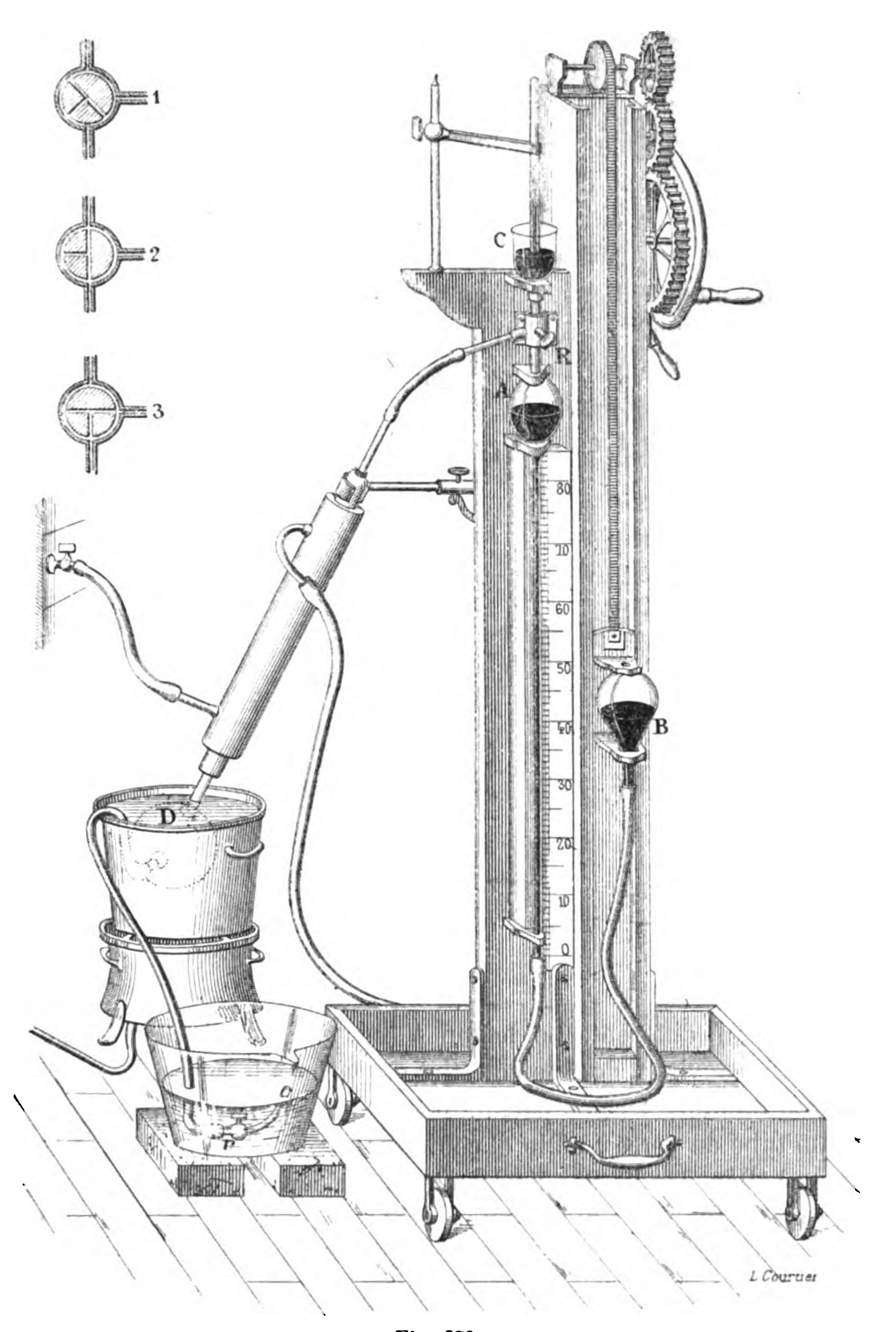


Fig. 273.

La manipulation est d'ailleurs identique à la précédente : on fait le vide en D en manœuvrant la machine; on introduit un certain volume d'eau en ouvrant *r* pendant quelques instants et l'on fait passer les gaz extraits sous l'influence combinée du vide et d'une douce chaleur, dans une éprouvette disposée sur la cuve C.

Le Dr P. Regnard a apporté à ce dispositif un certain nombre de modifications, qui en permettent l'emploi à bord des navires malgré le roulis; nous renvoyons le lecteur, pour l'étude de cette question toute spéciale, à l'intéressant ouvrage *La vie dans les Eaux.*

Th. Schlœsing emploie, pour obtenir le même résultat, un

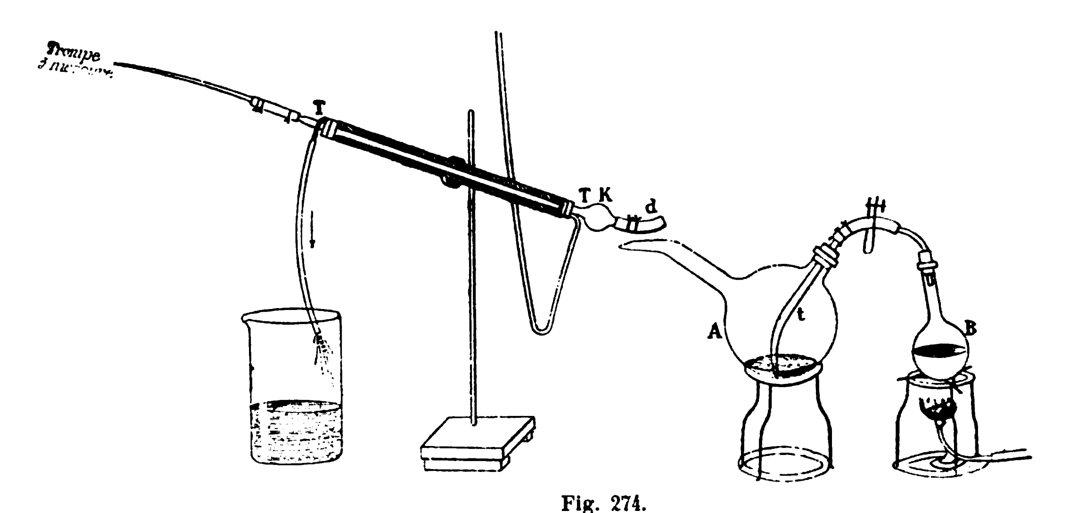


Fig. 274.

dispositif différent. Le ballon A (fig. 274), d'une capacité de 2 litres environ, dont le col étiré est fermé à la lampe, possède une tubulure fermée par un bon bouchon, livrant passage à un tube de verre *t* effilé et courbé légèrement dans l'intérieur du ballon, tandis que l'extrémité extérieure est fermée par un caoutchouc épais muni d'une pince à vis. Pour faire le vide dans le ballon ainsi préparé, il suffit d'y porter à l'ébullition une petite quantité d'eau distillée, en le disposant de telle façon que l'extrémité du tube ne plonge pas dans l'eau. Lors-

que tout l'air a été chassé par la vapeur, on incline le ballon pour noyer l'extrémité du tube *t*, tout en maintenant l'ébullition, ce qui chasse la presque totalité de l'eau par suite de la pression exercée par la vapeur. On serre fortement la pince et on tare le ballon après refroidissement.

Le tube *t* est alors mis en relation avec l'eau à étudier et, desserrant la pince, on laisse pénétrer en A la quantité de liquide jugée suffisante. On pèse de nouveau le ballon. L'excès de poids de cette seconde pesée sur la première sert à déterminer la quantité d'eau soumise à l'essai.

On introduit le col effilé du ballon dans un fort caoutchouc *d*, fixé sur un tube condenseur T entouré d'un réfrigérant et terminé par un tuyau de plomb capillaire communiquant avec une trompe à mercure, que l'on peut munir du dispositif de Verneuil, pour le remontage du mercure ; puis on fait le vide dans la partie de l'appareil comprise entre le caoutchouc *d* et la trompe. On brise la pointe effilée du ballon dans l'intérieur du caoutchouc et l'on relie le tube *t* à un petit ballon B contenant de l'eau distillée portée à l'ébullition depuis plusieurs minutes, tandis que l'on desserre la pince à vis.

En entretenant l'ébullition de l'eau distillée, la vapeur qui pénètre en A ne tarde pas à déterminer une ébullition régulière de l'eau qui s'y trouve contenue, à une température qui ne dépasse pas 25°. Les gaz dégagés sont recueillis dans une éprouvette placée sur l'orifice de la trompe à mercure, tandis que la vapeur entraînée se condense dans le tube T et retombe dans le ballon. L'opération est terminée en une demi-heure.

Le dispositif de Verneuil, dont il est question ci-dessus, permet le remontage automatique du mercure écoulé par la chute. Il a l'avantage de n'exiger aucune surveillance de la part de l'opérateur. Un tube de verre B (fig. 275) d'environ 80 centimètres de longueur, est surmonté d'une ampoule, reliée latéralement à un tube M qui, longeant le bâti de l'instrument, vient s'arrêter dans la cuve inférieure C, quelques millimètres au-dessous du tube trop plein.

Le tube M est, à son extrémité inférieure, légèrement taillé en biseau ; il est percé d'un trou très fin à quelques centimètres au-dessus du bord de la cuve.

La partie supérieure de B est reliée à une trompe à eau (voir page 683), la partie inférieure de M est placée dans la cuve, à la hauteur à laquelle on veut maintenir le niveau du mercure.

On fait fonctionner la trompe à eau, et, obturant plus ou moins l'extrémité inférieure de M à l'aide d'un tube de caoutchouc, on fera atteindre une hauteur de 50 à 60 centimètres au mercure s'élevant dans le tube B.

L'appareil ainsi réglé, si le mercure venu de la trompe et tombant dans la cuve C vient à atteindre l'extrémité M, une bulle de ce métal sera aspirée par la trompe et poussée par l'air entrant par le trou inférieur jusque dans l'ampoule du tube B, d'où elle retombera dans A. Ce mécanisme se reproduit toutes les fois qu'il y aura contact de l'extrémité du tube avec le mercure de la cuve C.

B M A C L Courdet

Fig. 275.

Prise d'essai des gaz dégagés des sources minérales ou des marais.

S'agit-il d'étudier les gaz qui se dégagent naturellement de certaines sources ou de quelques étangs ? Le procédé consistera simplement à employer l'eau de la source ou de l'étang au lieu et place du mercure de la cuve et à faire usage d'éprouvettes de formes diverses, mais dont les bords, évasés pour la circonstance, permettront de recueillir dans le moins de temps la plus grande quantité de gaz.

L'un des dispositifs les plus simples consiste en un tube

d'une centaine de centimètres cubes étiré en *a* (fig. 277). On le remplit à la source même et on le ferme sous l'eau à l'aide d'un bouchon muni d'une ouverture centrale, par laquelle pénètre la douille d'un entonnoir. Il ne reste plus qu'à maintenir verticalement dans l'eau l'appareil ainsi construit jusqu'au remplissage complet de l'éprouvette, que l'on scelle ensuite à la lampe en utilisant la partie effilée *a*.

Pour recueillir les gaz se dégageant dans les parties profondes et difficilement accessibles de certaines sources, on emploie une série de tubes à robinets (fig. 278), assemblés à l'aide de caoutchoucs et reliés à un entonnoir lesté d'une bague de plomb (fig. 276), par l'intermédiaire d'un tuyau en étain ou en caoutchouc épais, muni d'un robinet. L'entonnoir étant plongé à la profondeur nécessaire, on remplit d'eau l'appareil par aspiration jusqu'au robinet *r*, on laisse l'entonnoir et le tube se remplir de gaz; puis, en ouvrant lentement le robinet, on provoque la formation d'un courant gazeux balayant l'air contenu dans les tubes;

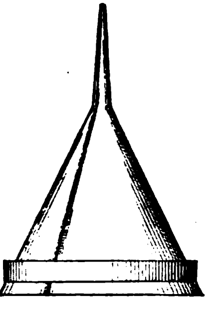


Fig. 276.

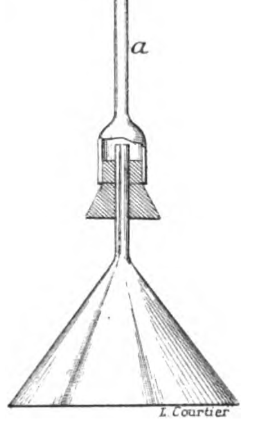


Fig. 277.



Fig. 278.

lorsque l'on juge que ces derniers sont purgés suffisamment, on les sépare les uns des autres après avoir fermé leurs robinets.

La figure 279 montre le dispositif conseillé par Hoffman

pour recueillir les gaz qui se dégagent à la surface de l'eau. Il est essentiellement formé : d'un flotteur en bois B, évidé à sa partie inférieure, percé en son centre et jouant tout à la fois le rôle de support et celui d'entonnoir renversé ; d'une

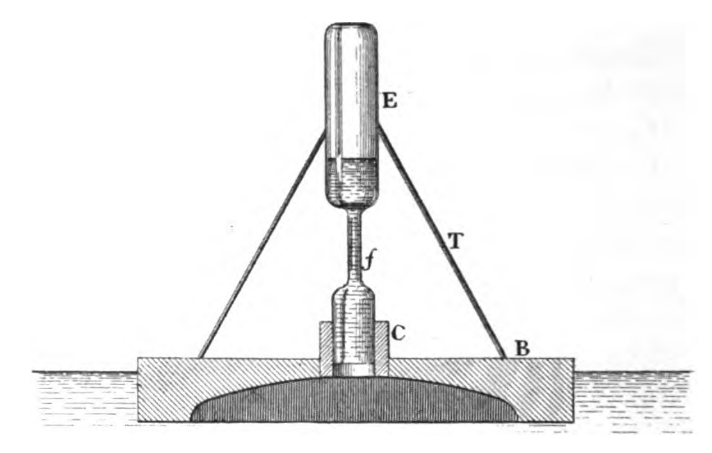


Fig. 279.

éprouvette E effilée ou munie d'un robinet en *f*, fixée par une bague de caoutchouc placée en C et soutenue par les tiges métalliques T. Le tube E étant plein d'eau, il suffira de laisser flotter l'appareil jusqu'à ce qu'il se trouve rempli de gaz, puis de fermer l'éprouvette E à l'aide de son robinet ou par un coup de chalumeau.

Prise d'essai des gaz dans les foyers, fourneaux, cheminées et appareils industriels divers.

Les prises d'essais effectuées dans l'industrie se font presque toujours par aspiration à l'aide de tubes de différentes formes et de matières diverses, suivant les circonstances.

Le tube de verre s'emploiera de préférence chaque fois que la température ne sera pas trop élevée (gaz des cheminées, des chambres de plomb, des fours à pyrites).

Si la température du gaz peut produire le ramollissement du verre, on fait usage d'un tube aspirateur en *porcelaine*

vernie ou d'un tube en poterie sans glaçure; ces derniers présentent sur les tuyaux vernissés l'avantage d'être moins sensibles aux variations de température, mais ils ont l'inconvénient d'être perméables aux gaz.

Les tubes *métalliques* sont généralement préférés à cause de leur solidité; mais il faut veiller à ce que la température ne soit pas assez élevée pour faire craindre une altération du métal sous l'action du gaz. Ces tubes présentent l'inconvénient d'être très conducteurs de la chaleur, ce qui les rend difficiles à manier; on a cherché à atténuer ce défaut en les entourant d'un réfrigérant parcouru par un courant d'eau (fig. 280);

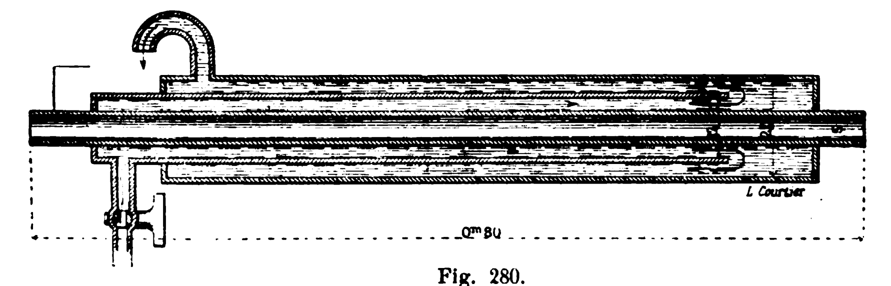


Fig. 280.

mais ce dispositif refroidit trop brusquement les gaz et provoque parfois la condensation d'une certaine quantité d'eau dont les propriétés dissolvantes peuvent être nuisibles.

On peut conseiller l'emploi d'un tube en porcelaine de 1 à 2 centimètres de diamètre, entouré d'un tube en fer de 4 centimètres; on remplit de sable l'espace compris entre les deux tubes et l'on protège au besoin la partie extérieure du tube de fer par l'application d'un enduit réfractaire. Le tube de porcelaine dépassera son enveloppe de quelques centimètres.

On emploie, pour les prises de gaz dans l'industrie, les divers aspirateurs précédemment décrits, notamment : la trompe Bunsen et les diverses trompes à pression d'eau (page 685), les flacons à déplacement que l'on remplit d'eau, l'aspirateur en tôle, l'appareil à retournement d'Isid. Pierre, l'aspirateur de Schwackhœfer, etc. On fait usage également de la pompe *aspirante et foulante*, ou de l'aspirateur à jet de vapeur.

D'une façon générale, pour obtenir dans l'industrie un échantillon moyen, il faut aspirer et refroidir lentement pendant un temps suffisamment long, à l'aide de tubes à section faible et garnis intérieurement de tampons d'asbeste pour le cas de gaz chargés de poussières.

Conservation des gaz.

Il est utile de procéder à l'analyse d'un mélange gazeux dans un délai aussi court que possible ; mais on se trouve forcé parfois de conserver et même de transporter au loin les gaz recueillis dans l'industrie.

Dans ce cas, on évitera avec soin l'emploi des récipients en caoutchouc dont les parois laissent passer les gaz. Les réservoirs en verre sont préférables à tous les autres ; mais ils ont l'inconvénient d'une certaine fragilité. Lorsqu'ils sont scellés à la lampe, ils présentent toutes les garanties désirables au point de vue de la conservation du gaz ; si la fermeture est obtenue à l'aide d'un robinet, on devra veiller à ce que ce robinet se trouve soigneusement graissé ; dans le cas du robinet de verre, on s'assurera que la couche de suif comprise entre les deux surfaces de verre présente une transparence régulière sans fissures apparentes.

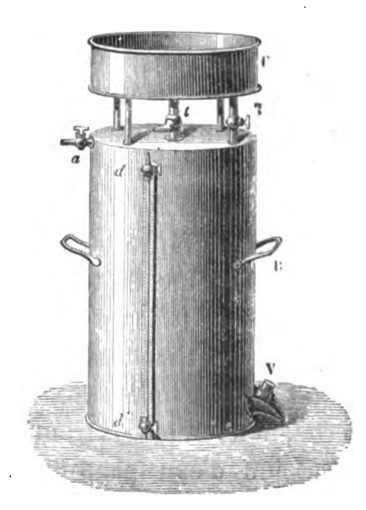


Fig. 281.

Les gazomètres métalliques (fig. 281) sont employés lorsqu'il s'agit d'emmagasiner de grandes quantités de gaz ; mais ils n'offrent jamais une sécurité parfaite. Leur étanchéité n'est pas absolue ; on doit craindre une action du gaz sur le métal ; enfin ces appareils, fonctionnant généralement avec de l'eau, peuvent laisser dissoudre une portion quelconque d'un mélange gazeux,

tandis que l'air contenu dans l'eau peut céder au gaz recueilli de l'azote et de l'oxygène.

Les principaux gazomètres sont celui de Regnault et celui de Saint-Martin décrit dans le *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIX, p. 377. Ce dernier est constitué (fig. 282) par une cloche cylindrique renversée sur une cuve à eau formée de deux cylindres concentriques de diamètres voisins. Le cylindre intérieur, fermé à sa partie supérieure, ne laisse qu'un très faible espace entre sa paroi extérieure et la paroi intérieure du cylindre extérieur, cet espace annulaire est rempli d'eau ou de tout autre liquide. La masse de liquide que l'on doit employer se trouve par cet artifice considérablement diminuée, ce qui atténue dans une large mesure les causes d'erreur résultant de la dissolution ou des échanges de gaz en présence de l'eau.

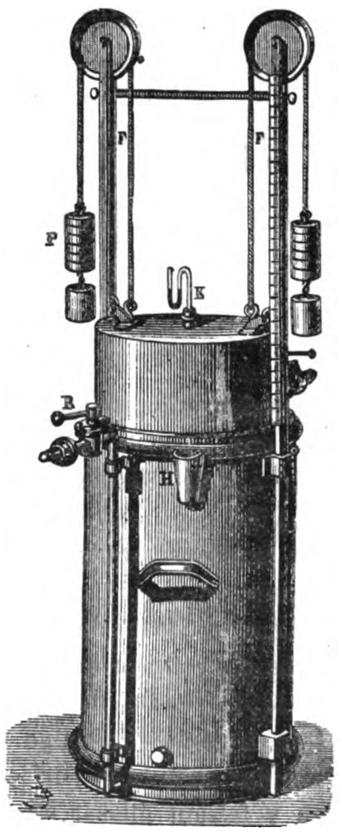


Fig. 282.

§ 43.

APPAREILS USUELS ET MANIPULATIONS
DE L'ANALYSE DES GAZ

Quelques appareils sont d'un usage constant dans l'analyse des gaz.

1° Les *éprouvettes* en verre épais, dont le volume varie de 20 à 250 centimètres cubes, servent à effectuer des mélanges, des transvasements, à constater l'inflammabilité d'un résidu gazeux.

Le remplissage de ces éprouvettes demande quelques précautions pour éviter qu'il reste des bulles d'air entre le mercure et le verre. On devra les nettoyer tout d'abord avec grand soin, à l'aide d'une tige de bois entourée de papier buvard; purifier ensuite la surface du mercure contenu dans la cuve, en y faisant glisser un bâton de verre sur lequel on appuie légèrement; enfin enfoncer l'éprouvette en la tenant presque horizontalement et appuyant lentement et progressivement sur l'extrémité fermée. Si, malgré toutes ces précautions, de l'air reste emprisonné contre les parois de l'éprouvette, on sortira cette dernière de la cuve et, fermant avec la main l'extrémité ouverte, on lui imprimera un mouvement de bascule destiné à faire voyager le long des parois une grosse bulle d'air qui ramassera les plus petites; finalement on achèvera sans difficulté le remplissage en plongeant le tout dans la cuve. Si la cuve que l'on possède n'est pas assez large pour permettre d'y enfoncer une éprouvette horizontalement, celle-ci sera remplie de mercure à l'aide d'un entonnoir,

dont la douille pénétrera jusqu'à l'extrémité (fig. 284); il suffira ensuite de fermer l'ouverture avec le doigt ou la main et de renverser sur la cuve. On peut également faire usage, dans le cas de cuves insuffisamment larges, d'un *tube siphon* (fig. 283), dont on coiffe l'une des branches avec l'éprouvette à remplir; il ne reste plus qu'à enfoncer verticalement cette dernière, l'ouverture en dessous, jusqu'à l'expulsion complète de l'air qui s'effectue par le tube coudé; si la cuve n'est pas assez profonde pour noyer l'éprouvette, on peut provoquer l'ascension du mercure en aspirant l'air par l'extrémité du tube restée libre.

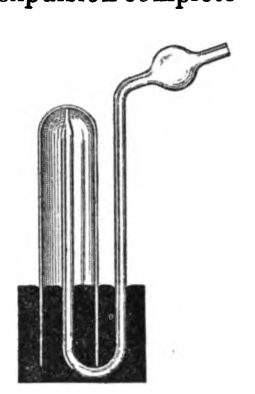


Fig. 283.

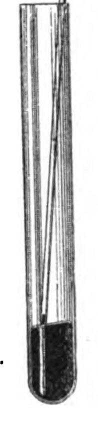


Fig. 284.

2° Les *éprouvettes* et *tubes gradués* sont employés pour les mesures. Leur volume varie de 15 à 250 centimètres cubes; il doit être vérifié avec soin. On observera, pour les remplir de mercure, les mêmes précautions que dans le cas des éprouvettes non graduées.

Les lectures de volumes exigent certaines précautions; il est tout d'abord indispensable de connaître la température du gaz mesuré; ce sera toujours celle du mercure de la cuve et pour cela, avant chaque lecture, on enfoncera complètement le tube et on le maintiendra quelques instants immergé, on le soulèvera ensuite rapidement en le soutenant avec une pince en bois ou en le tenant entre les doigts par l'intermédiaire de papier, de caoutchouc, de liège, mais en évitant de saisir avec la main la partie en contact avec le gaz, et l'on fera la lecture lorsque les surfaces de mercure dans l'éprouvette et dans la cuve seront sur un même plan (fig. 285). Le gaz est alors à la température du mercure et sous la pression barométrique indiquée au moment de l'expérience.

On prend pour le volume la mesure indiquée par la graduation correspondant au sommet du ménisque, en lui faisant subir, pour plus d'exactitude, une petite correction additive nécessaire, dans le cas des tubes étroits, pour compenser l'erreur due au phénomène de capillarité. Cette correction aura été marquée d'avance dans un tableau que chaque opérateur fait lui-même, en consignant le résultat observé pour chacun de ses tubes gradués. La détermination de cette correction s'obtient très simplement en remplissant partiellement de mercure le tube que l'on veut étudier et notant la graduation correspondant au sommet du ménisque, soit 32 centimètres cubes dans la *fig.* (A), puis versant à la surface un peu d'une solution étendue de bichlorure de mercure ; le ménisque disparaît alors et la surface plane du mercure correspond à une nouvelle graduation, soit $31^{cc},8$ dans la *fig.* (B). La différence des deux lectures fixe la grandeur de la correction à effectuer ($0^{cc},2$ à ajouter à la lecture directe). Lorsque le tube gradué contient un réactif liquide, la lecture du volume devient encore plus délicate; en effet, quand les deux surfaces de mercure seront amenées sur un même plan, la pression à l'intérieur du tube égalera la pression atmosphérique diminuée de celle de la colonne de réactif. Cette dernière devra donc être mesurée et sa hauteur transformée en hauteur de mercure; de plus le ménisque sera concave, il faudra lire le volume fixé par le plan tangent au niveau inférieur et lui appliquer une correction soustractive spéciale pour chaque tube et

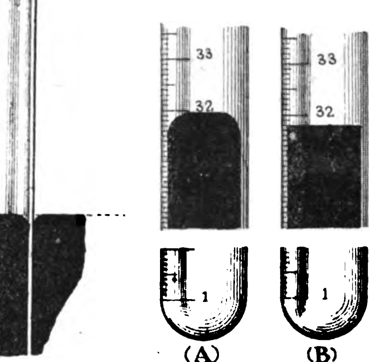


Fig. 285. Fig. 286.

fixée, comme pour le cas du mercure, par des expériences préalables.

Berthelot a conseillé une méthode de graduation des tubes qui dispense des corrections capillaires dues à la tension du mercure (*Comptes Rendus*, t. CV, p. 591). On remplit complètement de mercure le tube maintenu verticalement, puis on le couvre d'une plaque de verre bien dressée et l'on tare sur une balance sensible l'ensemble ainsi constitué. Cela fait, on retourne le tube, toujours fermé, au-dessus d'une capsule de porcelaine; puis, abaissant légèrement un coin de la plaque de verre, on laisse pénétrer dans le tube un certain volume d'air, qui remplace un égal volume de mercure s'écoulant en même temps. Posant le système sur un plan horizontal, on lit avec une petite lunette la graduation qui correspond au sommet du ménisque; une nouvelle pesée du tube avec son contenu et son couvercle donne, par différence, le poids de mercure écoulé; ce poids, divisé par la densité du mercure à la température de l'expérience, fournit très exactement le volume correspondant, c'est-à-dire celui de l'espace libre occupé par l'air. Un certain nombre d'essais faits de la même manière sur un tube permettront de construire une table donnant directement les volumes exacts, qui correspondent aux graduations gravées sur le verre.

Dans le cas d'analyses exigeant une grande précision, on se sert d'un *cathétomètre*, tant pour la mesure des volumes gazeux que pour les observations barométriques et thermométriques. La lunette de cet instrument glisse le long d'un pied en laiton, dont la verticalité est vérifiée par le fil à plomb ou le niveau.

Enfin, pour déterminer exactement les conditions de mesure, on observera les volumes, soit avec des *gaz saturés d'humidité*, en employant des éprouvettes légèrement mouillées, soit avec des *gaz secs*, en provoquant l'absorption complète de toute humidité par une goutte d'acide sulfurique ou par un fragment de potasse ou de chlorure de calcium.

Finalement, dans le cas d'un gaz sec, on obtiendra son

volume V_0 à 0° et sous la pression normale, en appliquant à son volume V, mesuré à la température t et sous la pression H, les corrections indiquées par la formule suivante :

$$V_0 = V \times \frac{H}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}.$$

Dans le cas d'un gaz saturé on se sert de l'équation :

$$V_0 = V \times \frac{H - f}{760} \times \frac{273}{273 + t},$$

dans laquelle f désigne la tension maximum de la vapeur d'eau à la température t.

On trouve dans le traité d'analyse de Winkler la description d'un appareil très simple donnant le volume d'un gaz à 0° et sous la pression normale, sans qu'il soit nécessaire d'effectuer aucune observation barométrique, ni thermométrique, et par un calcul d'une extrême simplicité. Pour construire cet appareil, il suffit de prendre un tube de 120 centimètres cubes de capacité environ, divisé en dixièmes de centimètres cubes ; on le mouille intérieurement avec de l'eau et on le remplit partiellement de mercure, de telle façon que le tube renversé sur une cuve profonde contienne, à égalité de niveau du mercure à l'intérieur et à l'extérieur, un peu moins de 100 centimètres cubes d'air. Après avoir consulté baromètre et thermomètre, on calcule le volume que devraient prendre 100 centimètres cubes d'air à 0° et sous 760 millimètres de pression, s'ils étaient soumis aux conditions du moment, et l'on introduit dans le tube renversé, à l'aide d'un tube effilé communiquant avec un gazomètre, juste la quantité d'air suffisante pour qu'à égalité du niveau mercuriel ce niveau corresponde exactement au chiffre trouvé par le calcul. On possède ainsi un volume d'air saturé d'humidité, correspondant à 100 centimètres cubes d'air pris à 0° et sous la pression normale. Ce volume variera sous l'influence de la pression ou de la température extérieures, au même titre qu'un gaz à mesurer placé dans les mêmes conditions. Pour ramener à 0° et à la pression normale le volume V d'un gaz mesuré, lorsque les 100 centimètres cubes

occupent un volume V_1 dans l'appareil de Winkler, il suffira de multiplier le volume T par le rapport $\frac{100}{V_1}$; on aura donc :

$$x = \frac{100}{V_1} \times V.$$

On pourra, pour faciliter les calculs, préparer une fois pour toutes un tableau des valeurs $\frac{100}{V_1}$, en attribuant à V_1 les valeurs diverses qu'il peut prendre dans les conditions ordinaires de température et de pression.

3° Les *pipettes courbes* servent à l'introduction de réactifs au contact des gaz contenus dans les éprouvettes placées sur la cuve à mercure. On peut les construire soi-même en recourbant l'extrémité d'une pipette ordinaire comme le représente la (fig. 287). Pour introduire un réactif quelconque dans une éprouvette renversée sur le mercure, on remplit de ce réactif la pipette courbe, dont on bouche ensuite la grande branche avec le doigt; puis, plaçant la partie courbée au-dessous de l'éprouvette, on souffle avec précaution par l'autre extrémité, de façon à ne faire arriver au contact du gaz que la quantité de réactif nécessaire.

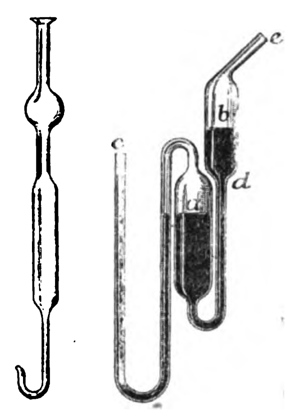


Fig. 287. Fig. 288.

4° Les *pipettes à gaz* sont employées pour séparer un gaz du réactif avec lequel il est en contact. On leur a donné différentes formes plus ou moins compliquées.

La plus simple de toutes consiste en un tube trois fois recourbé (fig. 288) et possédant deux renflements en *a* et *b*. L'appareil étant rempli de mercure depuis *c* jusqu'à *d* environ, on introduit le tube *c* dans l'éprouvette contenant le gaz, de façon que son extrémité atteigne le sommet de cette éprouvette et aspirant par l'extrémité *e*, tout en enfonçant lentement l'ensemble constitué par l'éprouvette et la pipette dans

le mercure de la cuve, on provoque le passage du gaz dans la partie *a*. Lorsque tout le gaz a passé, on abaisse la pointe *c* au-dessous du mercure et, continuant l'aspiration, on remplit de mercure la première courbure de la pipette.

La gaz débarrassé ainsi du réactif avec lequel il se trouvait en contact, pourra être ensuite introduit dans une autre éprouvette par une manœuvre inverse.

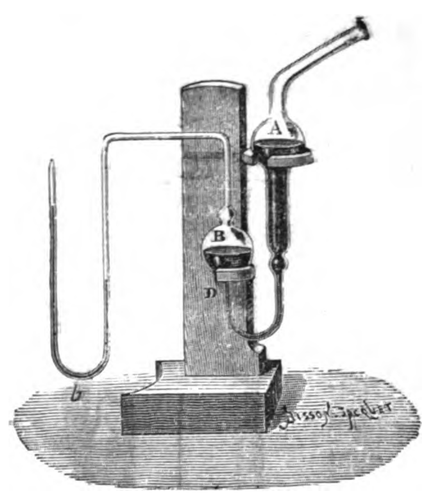


Fig. 289.

La manœuvre de la pipette de Berthelot (fig. 289) est identique à la précédente.

Salet a imaginé un petit perfectionnement pour éviter à l'opérateur la fatigue résultant de la pression ou de la raréfaction, qu'il faut produire dans la partie *b* en soufflant ou aspirant avec la bouche par l'extrémité *e*. Le mouvement est communiqué au mercure par la manœuvre d'un réservoir A (fig. 290), relié à la pipette à l'aide d'un tube de caoutchouc. L'aspiration avec la bouche est remplacée par un abaissement du réservoir mobile, tandis que l'opération inverse est produite par son élévation. Salet a de plus pourvu son appareil d'un petit robinet de verre, destiné à régler le passage du gaz et à interrompre l'aspiration à l'instant précis où le réactif tendrait à pénétrer dans la pipette.

Au lieu de faire agir les réactifs absorbants sur le mélange gazeux dans des éprouvettes renversées sur le mercure et de n'employer la pipette à gaz que comme un transvaseur, on peut au contraire mettre en contact le gaz et le réactif dans la pipette même, et ne se servir des éprouvettes graduées que comme appareils de mesure.

C'est dans ce sens que Doyère a conseillé l'emploi de la pipette (1) qui a gardé son nom.

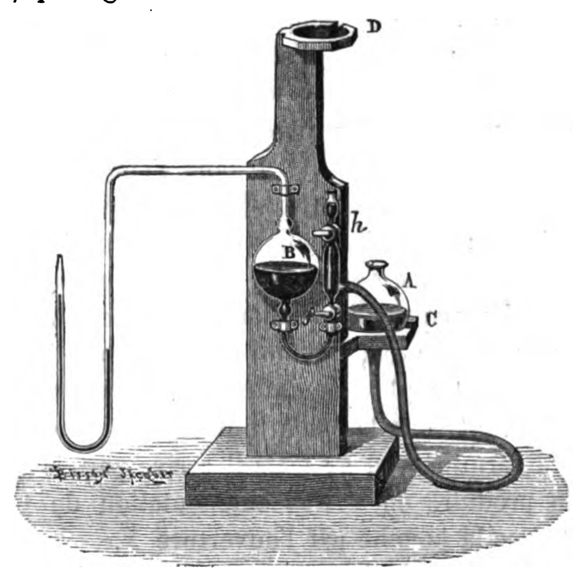


Fig. 290.

Les réactifs liquides sont introduits tout d'abord par aspiration, de façon à occuper la partie supérieure de la boule B (fig. 291) et une portion du tube *c b*, tandis que la branche *a b* et la partie DEC sont remplies de mercure. On fait alors passer dans la boule B le gaz contenu dans une éprouvette graduée, renversée sur le mercure, en manœuvrant comme dans le cas de la pipette de Berthelot. Après transvasement complet du gaz, une petite quantité de mercure remplit

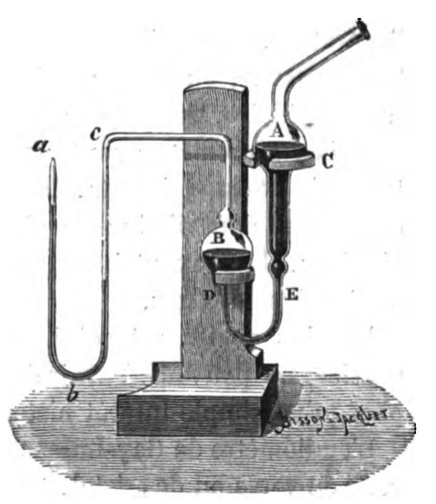


Fig. 291.

(1) *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXVIII.

de nouveau la branche *abc* du tube capillaire, isolant complètement le mélange du gaz et du réactif absorbant contenu dans la boule B. Une agitation plus ou moins prolongée imprimée à la pipette facilite l'absorption, après laquelle il ne reste plus qu'à faire passer le résidu dans une éprouvette graduée par une opération inverse de la précédente. Dans ce but, on introduit l'extrémité *a* dans l'éprouvette pleine de mercure renversée sur la cuve et l'on soulève à la fois éprouvette et pipette; sous l'influence de la diminution de pression que cette manœuvre détermine en *a*, et sous l'action de la pression qu'exerce en B la colonne de mercure BC, le gaz s'écoule par le tube *cba*, d'autant plus vite que l'éprouvette et la pipette seront soulevées davantage. Le passage du gaz se fait très souvent sous la seule influence de la diminution de pression déterminée en *a;* mais il arrive parfois que l'on est obligé de produire en *c'* une augmentation de pression en soufflant avec la bouche par l'ouverture A.

L'expulsion de tout le gaz contenu dans la pipette, sans entraînement de réactif, est assez délicate à obtenir; on y arrive plus aisément lorsque la pipette possède en E un robinet de verre dont l'ouverture, plus ou moins grande au gré de l'opérateur, régularise l'écoulement gazeux et dont la fermeture brusque, au moment où le réactif atteint l'extrémité du tube capillaire, permet une séparation parfaite.

5° Les *eudiomètres* sont essentiellement constitués par des tubes de verre résistants, destinés à renfermer les mélanges détonants, dont l'étincelle électrique doit provoquer la combinaison. Ils peuvent être classés parmi les accessoires usuels de l'analyse des gaz.

Le plus ancien est celui de Volta; compliqué, difficile à manier, ne pouvant fournir de résultats exacts, il ne présente plus qu'un simple intérêt historique.

L'eudiomètre de Gay-Lussac (fig. 292) est formé d'une éprouvette de verre ou de cristal, à parois épaisses, percées de deux trous livrant passage à deux tiges de fer, qui y sont mastiquées et se terminent à l'intérieur par deux petites boules

distantes l'une de l'autre de 1 millimètre environ. Le peu de solidité du mastic, la difficulté que l'on éprouve à extraire complètement, à l'aide des pipettes, les gaz contenus dans l'appareil, enfin le manque de résistance même de l'éprouvette, dû aux perforations qu'on lui a fait subir, pour y fixer les fils métalliques, sont autant de causes qui ont contribué à en faire peu à peu abandonner l'emploi.

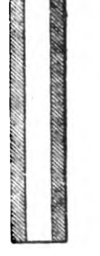


Fig. 292.

Bunsen a évité ces défauts en employant des éprouvettes dont les parois moins épaisses permettaient d'effectuer la soudure de petits fils de platine dans la masse du verre, à l'aide de la lampe d'émailleur. Pour faciliter le nettoyage de son appareil, il faisait de plus adhérer les fils métalliques à la surface interne des parois (fig. 293), de telle sorte que leurs extrémités présentaient au sommet du tube un intervalle de 1 millimètre environ. Ici, l'inconvénient réside dans la facilité avec laquelle les fils de platine se dérangent, lorsque l'on veut nettoyer l'instrument, ce qui provoque rapidement leur rupture.

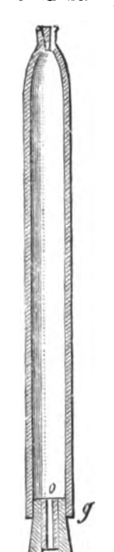




Fig. 293. Fig. 294. Fig. 295.

L'eudiomètre de Riban nous semble le plus commode et le plus résistant de ceux proposés jusqu'à ce jour (1). Il se compose (fig. 294) d'une éprouvette de cristal de 3 millimètres d'épaisseur, de 15 à 18 millimètres de diamètre et de 20 à 30 centimètres de longueur, sur la calotte de laquelle se trouve soudée une petite masse de cristal traversée par deux fils de platine *ab* et *cd*. (fig. 295). Ces fils, destinés à conduire le courant, se terminent à l'extérieur par deux petites

(1) *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXV, p. 482.

sphères *a* et *c*, tandis que les extrémités entre lesquelles doit jaillir l'étincelle ne font aucune saillie à l'intérieur de l'éprouvette, mais aboutissent au ras de la paroi interne en deux points différents, séparés par une distance de 1 à 2 millimètres.

L'inflammation se produit à l'aide d'une petite *bobine de Ruhmkorff*, dont les deux pôles, soutenus par un morceau de liège, présentent toujours le même écartement, ce qui facilite l'établissement de leur contact avec les sphères de platine terminant extérieurement les fils de l'eudiomètre.

Ces sphères peuvent être disposées latéralement comme l'indique la figure 296, on les saisit avec une pince à ressort de forme spéciale, munie de deux bornes *a* et *b* que l'on met en relation avec les pôles de la bobine.

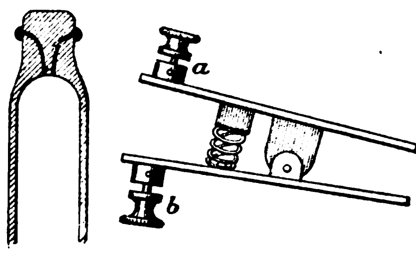


Fig. 296.

Il est très commode d'obturer partiellement l'ouverture de l'eudiomètre au moment de l'explosion, à l'aide d'un bouchon de caoutchouc percé d'un trou, dans lequel on place un bout de tube capillaire et que l'on aura mouillé tout d'abord pour éliminer l'air adhérent; à l'instant de la détonation, on appuiera fortement le bouchon sur le fond de la cuve ou d'un mortier de porcelaine contenant du mercure.

Ces deux eudiomètres ne sont généralement pas gradués, ils ne servent que de chambres de combustion; la réaction une fois produite, les gaz sont repris à l'aide de la pipette et transportés dans des tubes mesureurs renversés sur le mercure.

Un dispositif conseillé par Berthelot pourra être commodément employé pour étudier, surtout au point de vue qualitatif, l'action de l'étincelle sur un mélange gazeux. Il consiste simplement en une éprouvette (fig. 297) fixée sur une petite cuve à mercure et dans laquelle on introduit, par l'intermédiaire de tubes de verre coudés, deux fils de platine un peu gros

correspondant aux pôles d'une bobine d'induction. L'intérêt principal de cette disposition réside dans la facilité avec laquelle on peut faire varier l'écartement des fils et, par conséquent, la puissance de l'étincelle.

Lorsque les gaz que l'on veut essayer sont susceptibles d'attaquer le mercure, on fait usage de tubes bouchés, (fig. 298) dans lesquels pénètrent deux fils conducteurs scellés dans le verre vis-à-vis l'un de l'autre.

6° On emploie souvent pour les analyses industrielles des *burettes à gaz* de modèles divers, dans lesquelles s'effectuent tout à la fois les mesures de volumes, les absorptions par les réactifs et même les combustions. Ce sont généralement des tubes de verre cylindriques (fig. 299), dont les deux extrémités sont fermées

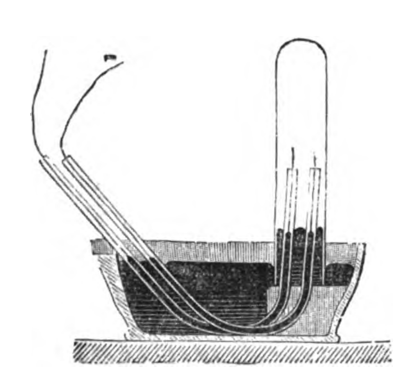


Fig. 297.

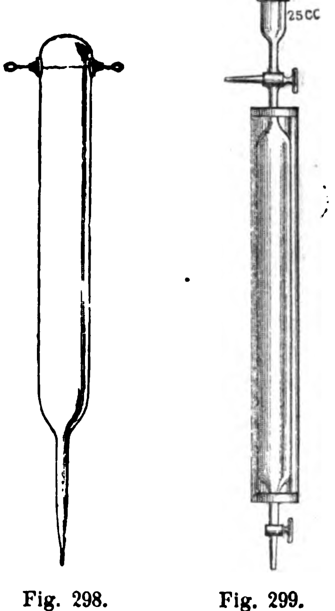


Fig. 298. Fig. 299.

par des robinets de verre ou des pinces, parfois même munies d'une simple fermeture hydraulique. Presque toujours gradués sur toute leur hauteur, ces tubes ont quelquefois leur partie supérieure renflée et non divisée. On protège leur contenu contre les variations de température en les entourant d'un tube de verre d'un plus grand diamètre, fermé à ses deux extrémités, et remplissant d'eau l'espace annulaire ainsi créé entre la burette et son manchon.

Les diverses manipulations se faisant le plus souvent au contact de l'eau, ces appareils ne peuvent être utilisés pour l'analyse des gaz qui s'y dissoudraient d'une façon sensible. On devra toujours attendre, avant de faire aucune lecture, que le liquide soit bien égoutté; car l'adhérence des réactifs aux parois du tube pourrait causer des erreurs supérieures à 0,5 centimètres cubes.

Les principales burettes sont celles de Bunte, de Hempel, de Winkler, de Honigmann; nous étudierons plus loin avec détail l'usage de quelques-unes d'entre elles.

7° La *cuve à mercure* est l'instrument indispensable par excellence de tout laboratoire d'analyse gazométrique; sa forme, ses dimensions peuvent varier à l'infini.

La cuve classique a la forme d'un prisme droit à base rectangulaire; sa partie centrale B (fig. 300), profonde d'environ 25 centimètres et longue de 40, se trouve comprise entre deux parties pleines, dans lesquelles sont creusés : 1° des rainures profondes *d d*, servant à loger les extrémités des tubes amenant les gaz à recueillir; 2° des trous *a* présentant la même profondeur que la partie centrale avec un diamètre de 3 à 4 centimètres; ces cavités servent à loger les éprouvettes contenant les gaz que l'on veut momentanément conserver; elles servent à immerger complètement les éprouvettes graduées, lorsque le besoin s'en fait sentir. En *c* se trouve une plaque de verre permettant de faire les lectures par une visée horizontale et de s'assurer que la surface du mercure à l'intérieur de l'éprouvette graduée, placée dans la cavité centrale, est dans le même plan que la surface libre du mercure de la cuve.

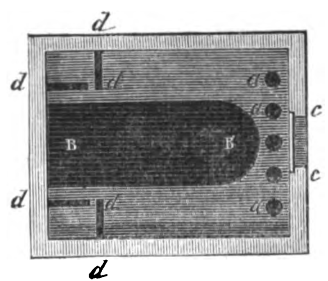


Fig. 300.

La quantité de mercure contenue dans la cuve (16 à 20 litres) doit être suffisante, pour que son niveau dépasse de 3 centimètres environ celui de la partie pleine, qui doit rester

constamment immergée, même lorsque l'on enlève de la cuve un litre de mercure environ.

On emploie assez souvent de petites cuves en porcelaine ou en fonte, que l'on transporte facilement, mais dont la profondeur est généralement insuffisante. Une simple éprouvette à pied un peu large pourra parfois alors servir de cuve profonde.

Enfin un tube fermé, légèrement courbé près de son extrémité ouverte, pourra remplir tout à la fois l'office d'éprouvette et de cuve à mercure pour recueillir un gaz, lorsque l'on ne pourra disposer que d'une faible quantité de mercure. La figure ci-contre, qui a été, ainsi que plusieurs autres, empruntée au *Traité d'analyse des gaz* d'Ogier, nous dispense d'une plus longue description. Il suffira, pour recueillir un gaz, de remplir complètement de mercure le tube courbé, puis de le fixer sur son support après l'avoir renversé; le tube à dégagement amenant le gaz sera introduit par l'extrémité ouverte, tandis que le mercure déplacé tombera dans une petite cuvette disposée pour le recueillir.

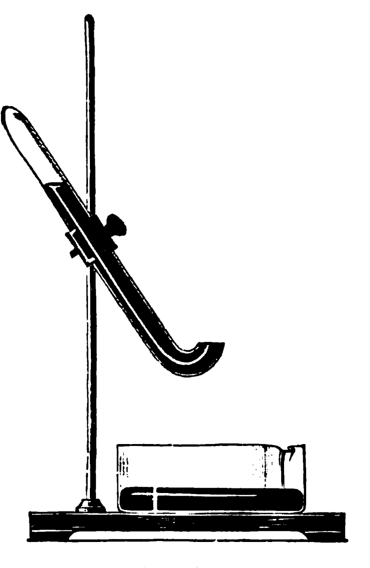


Fig. 301.

Il est d'une très grande importance de maintenir la surface du mercure dans un état de propreté absolue. Pour cela, on y promènera fréquemment un gros tube de verre, de manière à éliminer toute impureté et à conserver au métal son aspect brillant caractéristique. On évitera soigneusement d'introduire dans la cuve les divers métaux susceptibles de s'amalgamer au mercure, tels que le cuivre, le plomb, l'étain, l'argent, l'or. Enfin, le mercure souillé par de fréquentes manipulations sera purifié en le mettant en contact, dans des vases larges et peu profonds, avec de l'acide sulfurique additionné d'un peu d'acide azotique.

La *cuve à eau* dont on se sert rarement, pourra être simplement formée d'une terrine ou d'un cristallisoir plus ou moins grand; elle sera accompagnée de quelques têts à gaz en terre, destinés à loger l'extrémité des tubes amenant les gaz, tout en permettant de maintenir verticalement les éprouvettes ou flacons destinés à les recueillir.

---

§ 44.

RÉACTIFS

L'*eau* est employée pour absorber quelques gaz, qui y sont très solubles, entre autres le gaz ammoniac, les hydracides, le fluorure de silicium et le fluorure de bore; on devra remarquer qu'employée en grande quantité, elle peut dissoudre de l'anhydride carbonique, de l'hydrogène sulfuré, de l'acétylène, etc.

L'*alcool absolu* est employé comme dissolvant du protoxyde d'azote, mais il absorbe très facilement aussi l'anhydride sulfureux, l'hydrogène sulfuré, l'anhydride carbonique, l'éthylène.

L'*acide sulfurique* bouilli absorbe les carbures acétyléniques et éthyléniques, à l'exception de l'éthylène, tandis que les carbures saturés restent insolubles.

Il sert encore à dessécher les gaz et à absorber les vapeurs ammoniacales.

Le *brome* s'empare de tous les carbures éthyléniques sans exception; il se combine à l'acétylène seulement après quelques moments de contact; il absorbe lentement la vapeur de benzine. Comme il attaque le mercure, on ne peut l'em-

ployer que sur la cuve à eau. Avant d'effectuer la mesure du résidu laissé par le brome, on devra absorber complètement, à l'aide d'un fragment de potasse, les vapeurs de ce métalloïde, qui augmenteraient beaucoup la tension du gaz.

Le *chlorure cuivreux* en solution chlorhydrique est le dissolvant de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène phosphoré. Comme il absorbe également l'oxygène, les gaz alcalins, à cause de son acidité, et l'hydrogène arsénié, il ne pourra servir à la détermination de l'oxyde de carbone qu'après élimination de ces divers gaz.

Le chlorure cuivreux acide attaque sensiblement le mercure; son emploi devra être suivi de l'introduction d'un petit fragment de potasse, pour éliminer les vapeurs acides qu'il a pu dégager.

On le prépare facilement en plaçant au contact de tournure de cuivre, dans des vases hermétiquement clos, une dissolution faite à chaud de bioxyde de cuivre dans l'acide chlorhydrique.

Le *chlorure cuivreux ammoniacal* sert à caractériser et à doser approximativement l'acétylène, au contact duquel il fournit un précipité rouge d'acétylure cuivreux.

Son emploi devra être suivi de celui d'acide sulfurique ou d'eau pour absorber les vapeurs ammoniacales avant toute mesure.

L'oxyde de carbone et l'oxygène sont également absorbés par le chlorure ammoniacal, que l'on prépare simplement en ajoutant de l'ammoniaque à la solution chlorhydrique de chlorure cuivreux. On conserve le réactif dans des flacons fermés contenant de la tournure de cuivre.

La *potasse*, soit en fragments humides, soit en solution concentrée, est le réactif le plus fréquemment usité dans l'analyse des gaz.

Elle absorbe, entre autres gaz, l'anhydride carbonique, les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique, hypoazotique, le chlore et ses composés oxygénés, le brome, les fluorures de bore et de silicium, l'hydrogène

arsénié, l'hydrogène telluré, etc.; elle détruit l'hydrogène silicié en provoquant un dégagement d'hydrogène dont le volume est quadruple de celui du gaz décomposé.

On observera que ce réactif, même en solution aqueuse, dessèche plus ou moins complètement les gaz.

L'*eau de chaux* et l'*eau de baryte* ne servent qu'à déceler la présence de l'anhydride carbonique dans un mélange, par le précipité de carbonate insoluble qui tend à se former dans cette circonstance.

Le *pyrogallate de potassium* est le réactif de l'oxygène, qu'il dissout en se colorant en brun; il absorbe également le bioxyde d'azote et les gaz acides.

On le prépare dans l'éprouvette même, en y introduisant successivement un morceau de potasse humide, puis une dissolution d'acide pyrogallique aussi concentrée que possible. L'absorption est assez lente, facilitée par l'agitation. Ce réactif présente l'inconvénient de tacher fortement les mains. Quelques observateurs ont reconnu que, lorsque le pyrogallate reste quelque temps au contact de l'oxygène, il finit par dégager une quantité d'oxyde de carbone qui peut atteindre 2 p. 100 de la proportion d'oxygène absorbé.

L'*hydrosulfite de sodium* SO^2HNa peut remplacer le pyrogallate de potassium pour l'absorption de l'oxygène. On le prépare en versant sur des copeaux de zinc placés dans un flacon à large goulot une solution de bisulfite de sodium concentrée, de façon à remplir le flacon, que l'on bouche ensuite hermétiquement. Ce réactif ne se conserve pas.

Le *sulfate de fer* SO^4Fe sert à l'absorption du bioxyde d'azote, après élimination des gaz acides ou solubles dans l'eau.

Le *sulfate de cuivre* SO^4Cu absorbe les hydrogènes sulfuré, phosphoré et arsénié; l'absorption des deux derniers se fait assez lentement, le chlorure cuivreux agit beaucoup plus vite et devra être préféré en l'absence d'oxyde de carbone.

Le *sulfate de protoxyde de chrome* SO^4Cr, que l'on prépare en réduisant par le zinc une solution d'alun de chrome

et que l'on conserve dans de petits flacons hermétiquement clos, possède la curieuse propriété, signalée par Berthelot, d'absorber l'acétylène, puis de dégager ensuite l'éthylène correspondant. Il absorbe de plus l'oxygène et le bioxyde d'azote.

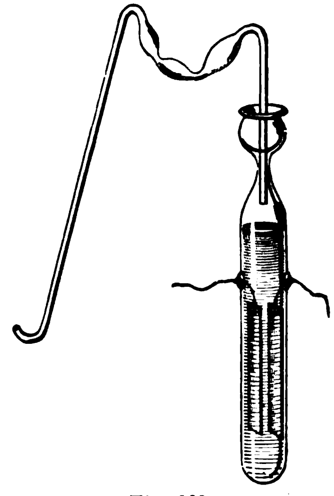


Fig. 302.

Le *bioxyde de plomb* PbO^2, dont on fait, avec de l'eau, une pâte épaisse, que l'on sèche ensuite à une douce chaleur, absorbe l'anhydride sulfureux en se transformant en sulfate.

Une solution de ***bichromate de potassium*** $Cr^2O^7K^2$ s'emploie pour le même usage.

L'*acétate de plomb* $(C^2H^3O^2)^2Pb + 3H^2O$ en solution sert à caractériser l'hydrogène sulfuré.

Le *magnésium*, le *lithium*, le *bore* absorbent l'azote sous l'influence de la chaleur.

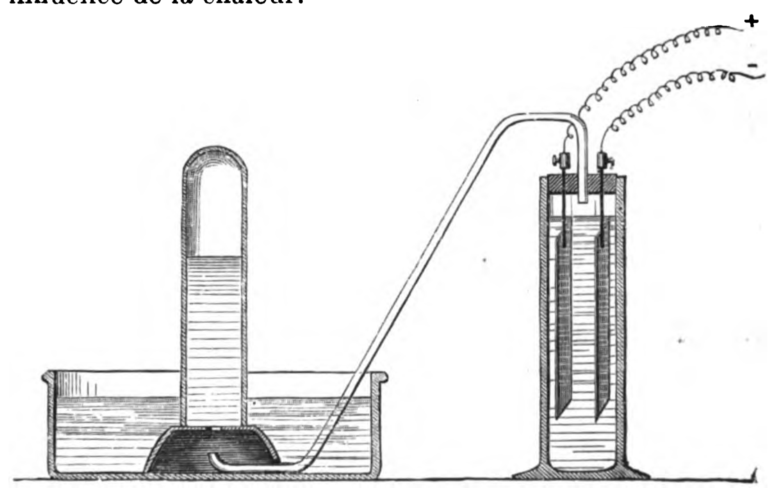


Fig. 303.

L'*hydrogène* et l'*oxygène* sont employés, soit séparément, soit concurremment, dans les analyses eudiométri-

ques; nous n'insisterons pas sur la préparation de ces gaz purs.

On les obtient ensemble dans le rapport constituant le mélange détonant, en décomposant l'eau acidulée par la pile à l'aide de l'appareil Bunsen (fig. 302) ou de tout autre dispositif analogue, tel celui représenté dans la figure 303.

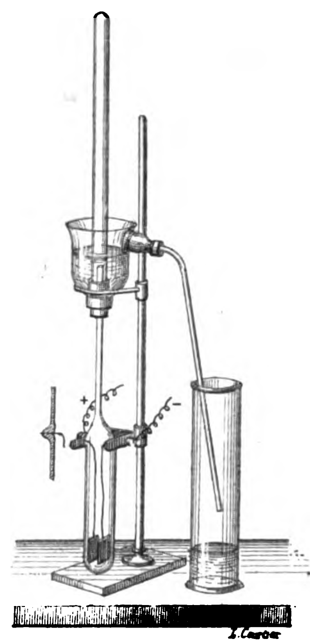


Fig. 304.

On devra faire marcher l'appareil quelque temps avant de recueillir le mélange gazeux; l'eau décomposée ne sera que faiblement acide; d'après les remarques de Berthelot, il vaut mieux la laisser s'échauffer sous l'influence du courant que de chercher à la refroidir, ce qui faciliterait la formation d'acide persulfurique, ayant pour conséquence une diminution du volume d'oxygène dégagé. Malgré ces précautions, il est très rare d'obtenir un mélange ne laissant absolument aucun résidu après détonation.

La figure 304 représente le dispositif adopté par Gréhant pour la production du mélange tonnant. Il présente l'avantage de ne comporter aucun espace nuisible pouvant contenir de l'air. L'emploi d'une solution de potasse, à la place d'eau acidulée, évite la production d'ozone et le mélange obtenu ne laisse aucun résidu.

§ 45.

RECHERCHE DE LA NATURE D'UN GAZ

Au point de vue qualitatif, on peut diviser les gaz en quatre groupes, suivant qu'ils sont ou non combustibles à l'air et absorbables par la potasse.

1er GROUPE. — *Gaz incombustibles, non absorbables par une dissolution de potasse* : oxygène, ozone, azote, protoxyde et bioxyde d'azote, argon.

2e GROUPE. — *Gaz incombustibles, absorbables par la potasse :* chlore et ses composés oxygénés, peroxyde d'azote, ammoniaque, anhydride sulfureux, anhydride carbonique, oxychlorure de carbone, chlorure de cyanogène; acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique ; fluorures de silicium et de bore, chlorure de bore.

3e GROUPE. — *Gaz combustibles, absorbés par la potasse :* acides sulfhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique, méthylamine, éther méthylique et cyanogène.

4e GROUPE. — *Gaz combustibles, non absorbés par la potasse :* chlorures de méthyle et d'éthyle, fluorures de méthyle et d'éthyle, hydrogènes phosphoré, arsénié, silicié et antimonié, hydrogène, oxyde de carbone, carbures forméniques et éthyléniques ; acétylène, allylène, etc.

La première expérience à faire consistera donc à approcher un corps enflammé de l'orifice d'une éprouvette contenant le gaz inconnu; on constatera ainsi, si le gaz est ou n'est pas combustible, et, par conséquent, appartient aux deux premiers ou aux deux derniers groupes.

Ensuite, on introduira dans l'éprouvette renversée sur la cuve une dissolution de potasse, en se servant de la pipette

à réactif, et l'on observera s'il y a variation de volume après agitation, c'est-à-dire si le gaz est ou n'est pas absorbable par la potasse.

1er GROUPE

Examinons d'abord le cas d'un *gaz non combustible* et *non absorbé par la potasse.*

Il peut ou activer la combustion ou, au contraire, éteindre le corps enflammé. Dans la première série se rangent : l'oxygène, absorbable par le pyrogallate de potassium ; l'ozone, dont l'odeur est caractéristique ; le protoxyde d'azote, un peu soluble dans l'alcool absolu. Dans la seconde se trouvent : le bioxyde d'azote ou oxyde azotique, donnant à l'air des vapeurs nitreuses ; l'azote, absorbable par le magnésium, le lithium ou le titane ; l'argon, sans réaction caractéristique.

Ces divers cas se trouvent réunis dans le tableau ci-dessous :

Gaz comburant.	Absorbable par le pyrogallate de potassium, qu'il colore en brun, sans odeur.	Oxygène O.
	Odeur de marée, attaque le mercure, décompose l'iodure de potassium.	Ozone O^3.
	Non absorbable par le pyrogallate, sans odeur, un peu soluble dans l'alcool absolu.	Oxyde azoteux Az^2O.
Gaz non comburant.	Donne au contact de l'air des vapeurs rutilantes, absorbable par le sulfate ferreux.	Oxyde azotique AzO.
	Absorbable par le magnésium, le lithium et le titane sous l'influence de la chaleur, se combine à l'oxygène sous l'influence de l'étincelle et donne des vapeurs rutilantes.	Azote Az.
	Caractères négatifs.	Argon.

2e GROUPE

Admettons en second lieu que nous nous trouvions placé dans le cas d'un *gaz non combustible*, *absorbé par le réactif alcalin.*

Il peut être coloré en jaune, ce qui indique le chlore ou l'un de ses composés oxygénés ; en rouge, ce qui décèle le peroxyde d'azote ou hypoazotide. Si le gaz est incolore, mais répand des fumées au contact de l'air, on aura affaire à l'un des acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique, ou à l'un des fluorures de bore ou de silicium. Enfin, si le gaz, non coloré, ne fume pas à l'air, il fera partie de la liste

suivante : anhydride carbonique, anhydride sulfureux, ammoniaque, oxychlorure de carbone, chlorure de cyanogène.

Gaz jaune.	Odeur caractéristique, jaune verdâtre, décolore l'indigo.	Chlore Cl.
	Odorant, jaune rougeâtre, soluble dans l'eau, explosif, liquéfiable à 20°.	Anhydride hypochloreux Cl_2O.
	Odeur irrritante, jaune verdâtre, un peu soluble dans l'eau, détone avec violence au contact des métalloïdes.	Anhydride chloreux Cl_2O_3.
	Odorant, jaune verdâtre, un peu soluble, détone spontanément sous l'influence d'une faible élévation de température, facilement liquéfiable.	Peroxyde de chlore ClO_2.

Le chlore et ses composés oxygénés attaquent plus ou moins le mercure ; nous n'avons signalé ces derniers composés que pour mémoire, car ils ne se rencontrent presque jamais dans les analyses de gaz.

Gaz rouge brun.	Odeur désagréable, rougit le tournesol, se dissout partiellement dans l'eau en se transformant en oxyde azotique incolore, absorbé par le sulfate ferreux.	Peroxyde d'azote AzO_2.
Gaz fumant à l'air.	Attaque le verre.	Acide fluorhydrique HFl.
	N'attaque ni le verre, ni le mercure, se dissout dans l'eau et donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc très soluble dans l'ammoniaque.	Acide chlorhydrique HCl.
	Attaque le mercure lentement, se dissout dans l'eau et fournit avec le sel d'argent un précipité jaunâtre un peu soluble dans l'ammoniaque.	Acide bromhydrique HBr.
	Attaque le mercure immédiatement; sa solution dans l'eau précipite de l'iodure d'argent jaune, blanchissant, mais insoluble dans l'ammoniaque.	Acide iodhydrique HI.
	Absorbé par l'eau avec dépôt de silice gélatineuse.	Fluorure de silicium $SiFl_4$.
	Absorbé violemment par l'eau, carbonise le papier, soluble dans l'essence de térébenthine.	Fluorure de bore $BoFl_3$.
Gaz incolore, ne fumant pas à l'air.	Odeur caractéristique, très grande solubilité dans l'eau, réaction alcaline.	Gaz ammoniac AzH_3.
	Odeur piquante, saveur acide, donne avec l'eau de chaux un précipité blanc soluble dans l'acide acétique et sous l'action d'un excès de gaz.	Anhydride carbonique CO_2.
	Odeur suffocante, soluble dans l'eau avec réaction acide, absorbable par le bioxyde de plomb.	Anhydride sulfureux SO_2.

Gaz incolore ne fumant pas à l'air.	Odeur suffocante très pénible, peu soluble dans l'eau, qui le décompose lentement en donnant de l'acide chlorhydrique reconnaissable par le sel d'argent.	Oxychlorure de carbone $COCl^2$.
	Odeur très irritante et caractéristique, provoquant la toux et les larmes, se liquéfie à 15°.	Chlorure de cyanogène CyCl.

3e GROUPE

Passons maintenant au cas d'un *gaz combustible, soluble dans la potasse.*

Il peut être acide, ce sera alors de l'hydrogène sulfuré, sélénié ou telluré ; alcalin, ce ne peut être qu'une amine ; neutre enfin, on pourra hésiter entre le cyanogène et l'éther méthylique.

Gaz acide.	Odeur d'œufs pourris, brûle avec flamme bleue, en donnant, dans une éprouvette étroite, un dépôt jaune de soufre.	Acide sulfhydrique H^2S.
	Odeur nauséabonde extrêmement désagréable, brûle avec une flamme rougeâtre en fournissant un dépôt de sélénium brun rouge.	Acide sélénhydrique H^2Se.
	Odeur infecte, brûle avec une flamme bleuâtre en produisant un dépôt noir de tellure.	Acide tellurhydrique H^2Te.
Gaz alcalin.	Odeur de poisson pourri, flamme jaunâtre, très soluble dans l'eau, agissant comme l'ammoniaque sur presque tous les sels dissous.	Méthylamine AzH^2CH^3. Diméthylamine $AzH(CH^3)^2$. Triméthylamine $Az(CH^3)^3$. Éthylamine $AzH^2(C^2H^5)$, etc.
Gaz neutre.	Brûle avec une flamme pourpre.	Cyanogène C^2Az^2.
	Odeur éthérée, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ordinaire, brûle avec une flamme pâle.	Éther méthylique.

4e GROUPE

Terminons enfin par la caractérisation d'un *gaz combustible, insoluble dans la potasse.*

Ce groupe, de beaucoup le plus important, est également le plus difficile à traiter. On le partage généralement en trois séries : la première est constituée par les gaz engendrant par leur combustion de l'anhydride carbonique ; la seconde comprend les gaz donnant par leur combustion un acide énergique ; enfin, le troisième est formé par l'hydrogène seul.

Gaz donnant par combustion de l'anhydride carbonique, qui précipite l'eau de chaux.	Flamme bleue, le gaz est soluble dans le chlorure cuivreux, le produit de sa combustion est exclusivement formé d'anhydride carbonique.	Oxyde de carbone CO.
	Flammes jaunes plus ou moins brillantes, production d'eau et d'anhydride carbonique, gaz insolubles dans le chlorure cuivreux, le brome et l'acide sulfurique.	Carbures forméniques C^nH^{2n+2}.
	Flamme éclairante, gaz absorbés par le brome, très difficilement par l'acide sulfurique.	Éthylène C^2H^4.
	Flamme éclairante, gaz solubles dans le brome et l'acide sulfurique (en particulier l'éthylène est absorbé très lentement par l'acide sulfurique).	Carbures éthyléniques C^nH^{2n}.
	Flamme très éclairante, gaz absorbé par le chlorure cuivreux ammoniacal en donnant un précipité rouge, odeur fade caractéristique.	Acétylène C^2H^2.
	Mêmes caractères, précipité jaune, si le chlorure cuivreux n'est pas chargé de chlorure d'ammonium, odeur alliacée.	Allylène C^3H^4.
Gaz donnant par la combustion un acide généralement énergique.	Flamme fuligineuse bordée de vert; si l'on verse dans l'éprouvette où s'est effectuée la combustion, du nitrate d'argent très azotique, on obtient un précipité blanc caillebotté; odeur éthérée.	Chlorure de méthyle CH^3Cl.
	Mêmes caractères, odeur alliacée.	Chlorure d'éthyle C^2H^5Cl.
	Flamme verte, les produits de la combustion renferment de l'acide fluorhydrique attaquant le verre.	Fluorures de méthyle et d'éthyle.
	Odeur alliacée, flamme jaune brillante, inflammation souvent spontanée, accompagnée d'un dépôt jaune rougeâtre; on trouve de l'acide phosphorique dans les produits de la combustion, qui sont acides au tournesol.	Hydrogène phosphoré PH^3.
	Odeur alliacée, flamme blanc bleuâtre, dépose de l'anhydride arsénieux blanc et de l'arsenic brun, gaz absorbé par le chlorure cuivreux avec précipité noir.	Hydrogène arsenié AzH^3.
	Flamme rouge brun; produit par combustion incomplète un dépôt de silice blanche et de silicium brun; inflammation souvent spontanée. Quadruple de volume en présence de la potasse.	Hydrogène silicié SiH^4.
	Flamme bleuâtre avec vapeurs blanches d'oxyde d'antimoine, gaz décomposable par la potasse et sous l'influence de la chaleur avec dépôt d'antimoine.	Hydrogène antimonié SbH^3.
Gaz ne donnant par la combustion que de l'eau neutre au tournesol.	Flamme presque invisible, gaz non absorbable par le chlorure cuivreux.	Hydrogène H.

Détermination qualitative des carbures d'hydrogène.

La détermination qualitative des différents carbures par le seul moyen des réactifs absorbants serait très difficile ; on a très souvent recours à la combustion eudiométrique, qui permet dans bien des cas de résoudre ce problème, difficilement abordable par d'autres méthodes rapides.

Nous avons vu que tous les *carbures forméniques* brûlent avec production d'eau et de gaz carbonique, en donnant une flamme jaune plus ou moins brillante, et qu'ils sont insolubles dans la potasse, le chlorure cuivreux, le brome, l'acide sulfurique, etc... ; mais, au point de vue eudiométrique, ils présentent entre eux les différences suivantes :

1 vol. de méthane ou formène demande 2 vol. d'oxygène et fournit 1 vol. de gaz carbonique.
1 vol. d'éthane demande 3v,5 d'oxygène et fournit 2 vol. d'anhydride carbonique.
1 vol. de propane demande 5 vol. d'oxygène et fournit 3 vol. d'anhydride carbonique.
1 vol. de butane demande 6v,5 d'oxygène et fournit 4 vol. d'anhydride carbonique.

Nous savons que les *carbures éthyléniques* ont tous, en dehors de l'éthylène, la propriété de se dissoudre dans le brome et l'acide sulfurique ; on les distinguera par les considérations suivantes :

1 vol. d'éthylène demande 3 vol. d'oxygène et fournit 2 vol. de gaz carbonique.
1 vol. de propylène demande 4v,5 d'oxygène et fournit 3 vol. de gaz carbonique.
1 vol. de butylène demande 6 vol. d'oxygène et fournit 4 vol. de gaz carbonique.

Nous avons constaté enfin, pour les *carbures acétyléniques*, que l'acétylène donne avec le chlorure cuivreux un précipité rouge ; l'allylène fournit dans les mêmes circonstances un

précipité jaune ou est simplement absorbé sans précipitation, si le chlorure cuivreux contient un excès de sel ammoniac; les autres carbures de la série ne précipitent le réactif cuivreux en aucune circonstance.

Les remarques eudiométriques suivantes permettront également de les différencier.

1 vol. d'acétylène demande $2^v,5$ d'oxygène et donne 2 vol. d'anhydride carbonique.
1 vol. d'allylène demande 4 vol. d'oxygène et donne 3 vol. d'anhydride carbonique.
1 vol. de crotonylène demande $5^v,5$ d'oxygène et donne 4 vol. d'anhydride carbonique.

---

§ 46.

GAZ INCOMPATIBLES

Avant d'étudier les méthodes applicables aux mélanges gazeux, il est utile de se rendre compte des incompatibilités qui se présentent dans les différents cas. Certains gaz ne peuvent pas exister ensemble dans un même mélange, et la présence de l'un d'eux, étant dûment constatée, rend inutile la recherche de ceux qui lui sont incompatibles, c'est-à-dire qui ne peuvent se trouver à son conctact sans produire une combinaison ou une décomposition réciproque.

Dans le tableau ci-après, chacun des gaz contenus dans la première colonne est incompatible avec tous ceux qui se trouvent inscrits dans la même ligne. Les lettres italiques (*H^2S*) marquent l'incompatibilité en présence de l'eau, les caractères

gras (**Cl**) indiquent l'incompatibilité sous l'influence de la lumière:

Oxygène ordinaire; — AzO, *H^2S*, *H^2Se*, *H^2Te*, *HI*, PH^3, SiH^4.
Hydrogène; — **Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2**.
Chlore; — **H** et tous les gaz hydrogénés (excepté HCl).
Acide chlorhydrique; — Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, AzH^3, CH^5Az et tous les gaz alcalins.
Acide bromhydrique; — Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, AzH^3, PH^3, CH^5Az, etc.
Acide iodhydrique; — Cl, Br en vapeurs, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, AzH^3, PH^3, CH^5 Az, etc.
Acide sulfhydrique, — sélénhydrique, — tellurhydrique, } — Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, CAz, *SO^2*, AzH^3, CH^5Az.
Phosphure d'hydrogène; — Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, HBr, HI et O généralement.
Arséniure d'hydrogène, Antimoniure d'hydrogène, } — Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, *O*.
Siliciure d'hydrogène; — Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2 et O généralement.
Composés oxygénés du chlore; — H et tous les gaz hydrogénés.
Oxyde de carbone; — Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2.
Cyanogène; — Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, HI, H^2S, H^2Se, AzH^3, CH^5Az.
Bioxyde d'azote; — O, Cl.
Anhydride carbonique; — AzH^3, CH^5Az.
Anhydride sulfureux; — PH^3, AzH^3, CH^5Az, Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2, *H^2S*, **H^2Se, H^2Te**.
Oxysulfure de carbone, Fluorure de bore, Fluorure de silicium, Chlorure de bore, } — AzH^3, CH^5Az.
Gaz carburés; — Cl, Cl^2O, Cl^2O^3, ClO^2.
Ammoniaques composées; — Tous les gaz acides et le chlore.

L'argon, l'azote et le protoxyde d'azote sont compatibles avec tous les gaz.

§ 47.

ANALYSE DES MÉLANGES GAZEUX

Nous allons maintenant indiquer les divers essais que l'on doit effectuer en vue de rechercher les éléments qui entrent dans un mélange gazeux.

Il n'est pas possible, dans l'état actuel de la science, de proposer une marche systématique, permettant la séparation de tous les gaz contenus dans un mélange, aussi complexe qu'il soit. D'ailleurs, une pareille hypothèse ne se réalise jamais; on se trouve presque toujours en présence de mélanges dont on connaît approximativement la composition ; on sait au moins les circonstances chimiques dans lesquelles ils se sont produits, les endroits où ils ont été recueillis, et cela permet le plus souvent de restreindre les recherches, en tenant compte des inductions probables sur la nature des gaz constituants.

D'autre part, l'étude d'un mélange gazeux, au point de vue qualitatif, comportant les mêmes essais qu'une détermination quantitative, il n'y aura pas lieu de décrire séparément ces deux sortes de recherches.

On notera tout d'abord *la couleur* du mélange gazeux, son *odeur*, l'action que *l'air* exerce sur lui ; on s'assurera s'il est ou n'est pas *combustible* et, dans le premier cas, on examinera les *produits de la combustion*, *la couleur de la flamme*, tandis que, dans le second, on recherchera si le gaz est *comburant*, c'est-à-dire s'il active la combustion. On soumettra ensuite une portion de gaz à l'action de l'*étincelle électrique*, on constatera les *changements de volume* ou *de coloration* qui peuvent

en résulter (AzO et composés oxygénés de l'azote), les *dépôts colorés* qui se produiraient (As, Si, S, Ph, C); on recherchera *l'acétylène* par le chlorure cuivreux (la formation de ce dernier gaz démontrant la présence simultanée de C et de H). On place enfin le mélange au contact de *l'eau*, en observant s'il se fait une absorption rapide (HCl, AzH^3, $SiFl^4$, $BoFl^3$, etc.), lente ou nulle.

On fait alors succéder *la potasse* à l'eau, en effectuant les mêmes observations; une absorption rapide par la potasse, après une absorption lente par l'eau seule, indiquera un gaz moyennement soluble (H^2S, CAz, CO^2, etc.), dont on vérifiera la présence par l'emploi des réactifs spéciaux. On procède ensuite à la recherche des carbures et à leur élimination par *l'acide sulfurique* (carbures éthyléniques et acétyléniques), *le brome* (éthylène), *le chlorure de cuivre ammoniacal* (acétylène). On détermine enfin l'oxygène à l'aide du *pyrogallate de potassium* ou de *l'hydrosulfite de sodium*, tandis que le *chlorure cuivreux acide* permet d'enlever l'oxyde de carbone. Les carbures forméniques, l'hydrogène, l'azote et l'argon restent comme résidu; une *combustion eudiométrique* élimine les deux premiers en permettant de les doser dans les cas favorables; finalement l'azote est absorbé par le magnésium ou le lithium et l'argon reste comme résidu final.

I. Procédés eudiométriques

Les méthodes eudiométriques donnent de bons résultats lorsque l'on opère sur des mélanges relativement simples, dont la composition qualitative aura été déterminée par l'emploi de réactifs absorbants; si cette composition était inconnue et qu'il fallût la déterminer eudiométriquement, les résultats, dans le cas de mélanges complexes, pourraient se trouver complètement erronés.

La meilleure méthode consiste à compléter les uns par les autres les procédés d'absorption et ceux de combustion; le travail devient alors plus rapide, le résultat plus sûr, l'anaylse plus exacte.

Nous citerons quelques exemples à l'appui :

1° *Mélange d'oxygène et d'azote.*

A. — On ajoute au mélange une proportion suffisante d'hydrogène et l'on fait détoner; le tiers de la contraction donne le volume d'oxygène contenu dans le mélange :

$$\underset{2\text{ vol.}}{2H} + \underset{1\text{ vol.}}{O} = H^2O \text{ liquide.}$$

On vérifiera, après combustion, que la proportion d'hydrogène ajoutée s'est trouvée suffisante en constatant la combustibilité du résidu. L'azote s'obtient par différence.

B. — On absorbe l'oxygène par le pyrogallate de potassium et on mesure l'azote restant.

2° *Mélange d'hydrogène et d'azote.*

On ajoute une quantité suffisante d'oxygène et l'on opère comme ci-dessus. Le volume d'hydrogène est donné par les deux tiers de la contraction. On vérifiera la présence d'un excès d'oxygène au moyen du pyrogallate, après la combustion.

L'azote est déterminé, soit par différence, soit par mesure directe après absorption complète de l'oxygène par le pyrogallate.

3° *Mélange d'hydrogène et d'oxygène.*

A. — On provoque la combinaison par l'étincelle; l'hydrogène brûlé correspond aux 2/3 de la contraction, l'oxygène employé pour la combustion forme le dernier tiers ; on vérifie la nature du résidu en déterminant s'il est combustible ou comburant, et on l'ajoute, suivant les cas, à l'hydrogène ou à l'oxygène.

B. — On absorbe l'oxygène par le pyrogallate et on mesure le résidu hydrogène, dont on peut vérifier la nature par combustion eudiométrique.

4° *Mélange d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.*

A. — On détermine une combinaison partielle de l'hydrogène ou de l'oxygène par l'étincelle et l'on calcule comme précédemment les deux gaz ainsi disparus ; on vérifie, à l'aide du pyrogallate de potassium, si le résidu contient un excès d'oxygène ou d'hydrogène et l'on provoque une nouvelle com-

bustion après addition, suivant les cas, d'hydrogène ou d'oxygène. L'azote se calcule par différence.

B. — On absorbe l'oxygène par le pyrogallate ; on détermine l'hydrogène par combustion. On a l'azote par différence.

5° *Mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone.*

A. — On fait détoner; le volume de l'oxyde de carbone égale le double de la contraction

$$\underset{1\text{ vol.}}{CO} + \underset{2\text{ vol.}}{O} = \underset{4\text{ vol.}}{CO^2}.$$

On vérifiera si le résidu contient un excès d'oxygène.

Il sera bon d'absorber par la potasse l'anhydride carbonique formé ; son volume correspond à celui de l'oxyde de carbone et l'on constatera que le résidu n'est formé que d'oxygène.

La combustion complète de l'oxyde de carbone ne s'obtient souvent que par addition d'une certaine quantité de gaz de la pile.

B. — L'absorption de l'oxygène par le pyrogallate, puis de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide, constitue une méthode plus simple.

6° *Mélange d'azote et d'oxyde de carbone.*

A. — On introduit un volume suffisant d'oxygène, puis une certaine quantité de gaz détonant et l'on enflamme ; le calcul se fait comme précédemment.

B. — Absorption de l'oxyde de carbone par le réactif cuivreux ; mesure de l'azote restant.

7° *Mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone.*

On ajoute au mélange un volume d'oxygène légèrement supérieur et l'on fait détoner ; on mesure la contraction et l'on absorbe par la potasse l'anhydride carbonique formé. Le volume du gaz carbonique correspond à celui de l'oxyde de carbone ; on obtient le volume de l'hydrogène en divisant par 3 le double de la contraction observée après l'explosion, diminué du volume de l'oxyde de carbone.

B. — Absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux, puis combustion de l'hydrogène par un volume d'oxygène.

8° *Mélange d'azote, d'oxygène et d'oxyde de carbone.*

A. — Si la proportion d'azote est dominante, on devra ajouter du gaz détonant. L'addition d'oxygène est également indispensable, si l'oxyde de carbone est en excès. On provoque la combinaison par l'étincelle, puis on mesure la contraction et l'on absorbe par la potasse l'anhydride carbonique formé. Le volume de l'oxyde de carbone est donné par le double de la contraction (abstraction faite du gaz de la pile introduit) ou par le volume de l'anhydride carbonique produit. L'oxygène resté en excès est additionné d'hydrogène et soumis à une nouvelle décharge. Son volume est égal au tiers de cette dernière contraction; il faudra en retrancher l'oxygène, que l'on a introduit pour faciliter la combustion, et y ajouter la moitié du volume de l'oxyde de carbone déjà calculé; on obtiendra de cette façon l'oxygène primitivement contenu dans le mélange. L'azote s'obtient par différence.

B. — Les procédés d'absorption sont plus avantageux. L'oxygène est dosé par le pyrogallate; l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux; l'azote reste comme résidu.

9° *Mélange d'azote, d'oxygène, d'hydrogène et d'oxyde de carbone.*

A. — On devra, comme dans le cas précédent, ajouter au besoin du gaz détonant (s'il y a excès d'azote) et de l'oxygène (excès d'hydrogène ou d'oxyde de carbone), puis faire passer l'étincelle. La contraction comprendra, en outre du gaz de la pile que l'on a introduit, 1/2 du volume de l'oxyde de carbone, plus 1 fois 1/2 le volume de l'hydrogène; l'absorption par la potasse de l'anhydride carbonique formé pendant la combustion permet de déduire le volume de l'oxyde de carbone et, par conséquent, la contraction dépendant de ce gaz; on a, par différence, la contraction qui correspond à l'hydrogène, dont les 2/3 sont le volume de l'hydrogène primitivement contenu dans le mélange. Enfin l'oxygène, qui doit toujours rester en excès avec l'azote, est additionné d'hydrogène en excès et soumis à une nouvelle décharge. Le tiers de cette contraction dernière fournit le volume d'oxygène en excès. On y ajoute le 1/2 volume de l'oxyde de carbone dosé,

le 1/2 volume de l'hydrogène, on en retranche l'oxygène que l'on a ajouté pour permettre la combustion complète de CO et de H, et l'on obtient ainsi l'oxygène contenu dans le mélange analysé. L'azote se calcule par différence.

B. — On peut absorber l'oxygène par le pyrogallate, puis l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux, faire détoner l'hydrogène après addition d'un excès d'oxygène, ce qui permet de calculer directement l'hydrogène en prenant les 2/3 de la contraction, finalement absorber l'oxygène restant et mesurer le résidu azote.

10° *Mélange d'oxygène et de formène.*

A. — On ajoutera au besoin de l'oxygène et l'on provoquera la combustion à l'aide de l'étincelle. La 1/2 contraction donne le volume du formène.

B. — On peut encore l'obtenir en déterminant le gaz carbonique formé, dont le volume égale celui du gaz hydrocarboné.

$$\underset{4\text{ vol.}}{CH^4} + \underset{8\text{ vol.}}{4O} = \underset{4\text{ vol.}}{CO^2} + 2H^2O.$$

11° *Mélange d'hydrogène et de formène.*

A. — Après addition d'un excès d'oxygène, on enflamme et l'on mesure la contraction, puis on dose par la potasse l'anhydride carbonique formé. Le volume de l'anhydride carbonique est égal à celui du formène; le double de ce volume correspond à la contraction due au carbure; connaissant la contraction totale, on en déduit, par différence, celle relative à l'hydrogène, dont le volume est égal aux 2/3 de cette contraction partielle.

B. — L'absorption du formène par l'alcool absolu fournirait des résultats moins satisfaisants que ceux de la méthode eudiométrique.

12° *Mélange d'oxyde de carbone et de formène.*

A. — On ajoute un excès d'oxygène et on fait détoner; la contraction accompagnant la combinaison comprendra le 1/2 vol. de CO et le double volume de CH^4. Le gaz carbonique formé a un volume égal à la somme de leurs volumes :

$$\text{Contraction} = \frac{1}{2}\text{ vol. de CO} + 2\text{ vol. de } CH^4;$$

$$\text{Vol. de } CO^2 = \text{vol. de CO} + \text{vol. de } CH^4.$$

On en déduit :

$$\frac{3}{2} \text{ vol. de } CO = 2 \text{ vol. de } CO^2 - \text{contraction.}$$

$$3 \text{ vol. de } CH^4 = 2 \text{ fois la contraction} - \text{vol. de } CO^2.$$

B. — Un procédé mixte consistera dans l'absorption de l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide et la combustion eudiométrique du résidu formène.

13° *Mélange d'azote, de formène, d'oxygène et d'hydrogène.*

A. — On ajoute, s'il y a lieu, de l'oxygène et du mélange détonant, dont on tiendra compte ensuite. On note la contraction qui accompagne la combinaison et l'on dose l'anhydride carbonique formé. Le volume de l'anhydride carbonique donne celui du formène, d'où l'on déduit la contraction correspondante, qui en est le double; on obtient donc par différence la contraction relative à l'hydrogène, ce qui permet de calculer son volume. L'oxygène en excès disparaît par une nouvelle inflammation après addition d'hydrogène; l'oxygène total égalera l'oxygène restant, plus le demi-volume de l'hydrogène, plus le double volume du formène. L'azote se calcule par différence.

B. — Une méthode mixte pourra comprendre l'absorption de l'oxygène par le pyrogallate, la combustion du formène et de l'hydrogène en présence d'un excès d'oxygène, le dosage du gaz carbonique formé, l'absorption de l'oxygène en excès et la mesure du résidu azote.

14° *Mélange d'azote, oxyde de carbone, hydrogène, formène et oxygène.*

On absorbera l'oxygène, puis l'oxyde de carbone, on brûlera ensuite l'hydrogène et le formène à l'aide d'un excès d'oxygène, on dosera l'anhydride carbonique produit et l'on mesurera l'azote après absorption de l'oxygène ajouté en excès.

15° *Mélange d'oxygène et d'éthylène.*

A. — La contraction après détonation, ainsi que le volume de gaz carbonique formé dans la combustion égalent le double volume de l'éthylène :

$$C^2H^4 + 6O = 2CO^2 + 2H^2O;$$
$$4 \text{ v.} + 12 \text{ v.} \quad 8 \text{ vol.}$$

B. — On peut encore absorber l'oxygène par le pyrogallate ou l'éthylène par le brome.

16° *Mélange d'hydrogène et d'éthylène.*

A. — On fait détoner en présence d'un excès d'oxygène, on mesure la contraction et l'anhydride carbonique formé. Le volume de ce dernier est égal au double du volume de l'éthylène et à la contraction due à sa combustion. On a donc, par différence, la contraction relative à la combinaison de l'hydrogène, ce qui permet de calculer son volume.

B. — L'absorption de l'éthylène par le brome fournit également de bons résultats. On peut, d'ailleurs, contrôler la nature du gaz restant et la quantité de l'hydrogène restant, en le faisant détoner avec de l'oxygène.

17° *Mélange de formène et d'éthylène.*

A. — On provoque la combustion en présence d'un excès d'oxygène. Comme dans la combustion de l'éthylène, la contraction est précisément égale au volume du gaz carbonique formé. On peut trouver le volume du formène en prenant la différence entre la contraction et le volume d'anhydride carbonique formé; l'éthylène égale la moitié de la différence entre le double volume de l'anhydride carbonique produit et la valeur de la contraction.

B. — Une méthode mixte consiste dans l'absorption de l'éthylène par le brome, suivie d'une combustion du formène par l'oxygène.

18° *Mélange d'hydrogène, de formène et d'éthylène.*

Le mieux est d'absorber tout d'abord l'éthylène par le brome, et d'étudier ensuite eudiométriquement le mélange d'hydrogène et de formène comme au paragraphe 11°.

19° *Mélange d'oxygène, d'hydrogène, de formène et d'éthylène.*

On absorbera l'oxygène par le pyrogallate, l'éthylène par le brome, et l'on brûlera l'hydrogène et le formène par un excès d'oxygène comme ci-dessus.

20°. *Mélange d'argon, azote, oxygène, oxyde de carbone, formène, éthylène.*

Absorption de l'oxygène par le pyrogallate, de l'oxyde de

carbone par le chlorure cuivreux, de l'éthylène par le brome; combustion du formène, absorption de l'anhydride carbonique, puis de l'oxygène en excès; absorption de l'azote par le magnésium seul ou mêlé à la chaux (Maquenne); mesure de l'argon restant.

21° *Gaz d'éclairage.*

L'ammoniaque est dosée en faisant passer un volume assez notable de gaz dans une solution sulfurique titrée ;

L'anhydride carbonique, en faisant barboter le gaz dans de la potasse pure et précipitant à l'état de carbonate de baryum, que l'on pèse ensuite sous forme de sulfate ;

L'hydrogène sulfuré est absorbé par le sulfate de cuivre;

L'oxygène par le pyrogallate de potassium;

L'humidité par le chlorure de calcium fondu.

Les carbures acétyléniques et éthyléniques (propylène, allylène, butylène, crotonylène, amylène, etc.) sont absorbés par l'acide sulfurique bouilli; on traite le résidu par un fragment de potasse pour éliminer l'anhydride sulfureux qui aurait pu se produire pendant cette dernière opération. Si l'on veut connaître la composition moyenne des carbures dissous par l'acide sulfurique, on procède à une détermination eudiométrique avant et après l'action de ce réactif. De la mesure de la contraction et de l'anhydride carbonique produit dans les deux cas, on déduit la constitution des gaz absorbés.

L'éthylène et l'acétylène sont ensuite absorbés à l'aide d'une agitation longtemps entretenue au contact de l'acide sulfurique. La présence de l'acétylène aura d'ailleurs été vérifiée par l'emploi du chlorure cuivreux, qui en permettra même l'évaluation.

La benzine est absorbée par l'acide azotique fumant, en opérant dans un petit flacon bouché à l'émeri (Berthelot); le toluène serait aussi absorbé dans ce cas. Le gaz refroidi à —60° à l'aide du chlorure de méthyle laisse également déposer toute la benzine qu'il contient.

L'oxyde de carbone est ensuite dissous dans le chlorure cuivreux acide et l'on mesure le résidu après absorption, à

l'aide de la potasse solide, des vapeurs chlorhydriques abandonnées par le réactif.

Les carbures forméniques, l'hydrogène et l'azote restent comme résidu; on les détermine par combustion eudiométrique.

Remarques générales au sujet des analyses eudiométriques.

Dans les analyses par combustion, il faut que la proportion d'oxygène soit un peu plus grande que celle qui serait nécessaire pour une oxydation complète. Si l'excès d'oxygène était trop considérable, il pourrait faire obstacle à la combinaison comme le ferait un gaz inerte. Il résulte de cette observation qu'une détermination eudiométrique exige souvent, pour être exacte, deux opérations successives : 1° une combustion préliminaire, suivie d'un essai au pyrogallate, pour constater si l'oxygène reste en excès convenable; 2° une combustion définitive précédée d'une addition d'oxygène ou d'hydrogène suivant les cas.

Si l'on se trouve en présence d'un excès de gaz inerte (l'azote par exemple), on devra ajouter du mélange détonant, de façon à augmenter le rapport entre le volume du gaz combustible et celui du gaz inerte; mais on veillera, d'autre part, à ce que ce rapport ne soit pas trop élevé et que l'excès d'oxygène atteigne au maximum 1/4; car, dans le cas contraire, il faudrait craindre une oxydation partielle de l'azote avec formation d'acide azotique.

Dans le cas où l'on aurait à brûler du formène en présence d'azote, on devrait, pour éviter la production d'acide azotique, diluer le mélange par de l'air atmosphérique dans la proportion de 5 à 6 volumes pour un volume de formène; si la dilution devenait telle que l'inflammation ne puisse plus se produire, on ajouterait du gaz de la pile.

II. Combustions lentes a l'aide du platine ou du palladium

On a conseillé depuis quelque temps l'emploi du platine ou du palladium, soit en fils, soit sous forme de mousse précipitée, pour produire l'oxydation lente des gaz combustibles au contact de l'air sans provoquer d'explosion. La méthode consiste à mettre le mélange détonant en contact avec un fil de palladium ou de platine porté au rouge par un courant électrique (appareils Coquillion, Schondorff, Le Châtelier) ou avec de la poudre de palladium précipitée sur des fils d'asbeste,

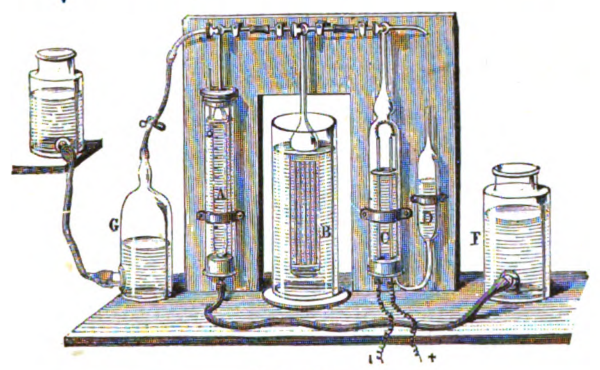


Fig. 305.

que l'on chauffe à l'aide d'une petite lampe (burette de Hempel ou de Bunte ; appareil d'Orsat modifié par Lunge).

Dans le premier appareil de Coquillion (fig. 305), le fil de palladium destiné à provoquer la combinaison se trouve au milieu du mélange gazeux contenu dans une cloche C. Le flacon G sert de réservoir contenant le gaz à soumettre aux essais ; A est un tube gradué entouré d'eau et permettant d'apprécier les volumes gazeux avant et après combustion ; B une cloche contenant de la potasse pour l'absorption de l'anhydride carbonique formé ; F remplit l'office d'aspirateur, servant à faire passer le gaz d'un récipient dans l'autre. Le mélange à étudier, préalablement mesuré dans le tube A, est ensuite conduit en C, où il

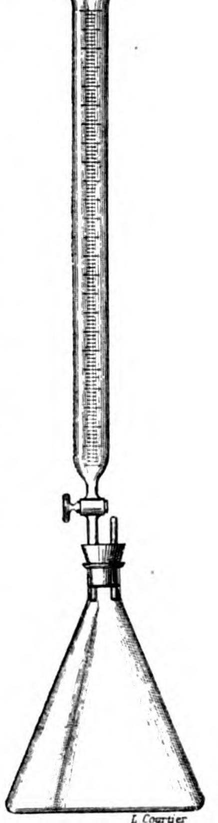
se trouve soumis à l'action du palladium rougi, puis ramené en A; on apprécie la contraction résultant de cette opération, que l'on renouvelle plusieurs fois, jusqu'à constance du volume que l'on note. On provoque alors, par une manœuvre combinée des robinets et de l'aspirateur, le passage du gaz dans la cloche B; il s'y débarrasse de l'anhydride carbonique formé pendant la combustion; il ne reste plus qu'à déterminer le volume du résidu final par un dernier passage et une dernière mesure dans le tube gradué A. Les calculs subséquents se font comme dans le cas des détonations eudiométriques. Lorsque le gaz sera soupçonné contenir une proportion notable de produits combustibles, on devra, pour éviter une explosion violente, ne le soumettre à l'action du fil de palladium rougi que par petites fractions à la fois. L'appareil Coquillion peut être employé comme grisoumètre; il peut aussi servir à l'étude des gaz combustibles s'échappant des foyers industriels.

Dans les burettes de Hempel et de Bunte, ainsi que dans l'appareil d'Orsat modifié par Lunge, l'oxydation se produit pendant le passage lent du mélange gazeux dans un tube dont le diamètre intérieur ne dépasse guère 1 millimètre et qui contient, soit un fil de palladium, soit des filaments d'amiante, sur lesquels on a provoqué un dépôt de mousse de palladium par réduction du chlorure de ce métal à l'aide d'un formiate. Le mélange combustible est mesuré exactement, puis conduit lentement au contact du palladium contenu dans le tube capillaire, que l'on chauffe modérément. Avec les gaz facilement oxydables (hydrogène, oxyde de carbone), deux ou trois passages à une température modérée suffisent pour produire une combustion complète caractérisée par la constance de volume du résidu. L'acétylène, l'éthylène et la benzine se brûlent plus difficilement et exigent une température élevée.

On ne doit jamais compter sur une combustion complète du méthane.

III. Dosages par liqueurs titrées

On fait usage, dans quelques cas spéciaux, d'une méthode analytique basée sur l'emploi de réactifs titrés mis au contact des mélanges gazeux à étudier, réactifs sur lesquels certains gaz déterminés agissent en modifiant le titre proportionnellement à leur quantité, ce qui permet leur dosage d'une façon parfois très exacte.


Fig. 306.

Nous indiquerons quelques exemples.

1°. — Dosage du *chlore* dans les gaz des fours à chlore du procédé Deacon.

On emploie un flacon de capacité exactement déterminée, jusqu'à une marque tracée sur le goulot à proximité de l'ouverture, que l'on obture à l'aide d'un bouchon en caoutchouc percé de deux trous et s'enfonçant jusqu'à la marque (fig. 306). Dans l'un des trous du bouchon peut pénétrer l'extrémité d'une burette graduée destinée à mesurer le réactif titré, tandis que l'autre peut être bouché à l'aide d'une tige de verre.

Le flacon ayant été rempli par déplacement avec le gaz à analyser, on introduit dans l'un des trous du bouchon la burette à réactif, contenant une dissolution d'acide arsénieux dans le bicarbonate de sodium (4gr,4288 par litre), et on provoque l'écoulement d'un volume déterminé de cette solution, puis on bouche avec deux tiges de verre et on laisse quelque temps en contact en agitant doucement; on titre finalement en se servant d'une solution d'iode (11gr,3396 par litre) et d'empois d'amidon comme indicateur. La différence entre le titre normal et le nombre trouvé après l'action du mélange gazeux permet de calculer la pro-

portion du gaz actif contenu dans le mélange, dont le volume total est donné par la différence entre la contenance de la fiole et le volume de la solution titrée introduite. Le degré de concentration que nous indiquons correspond à des solutions capables d'absorber leur propre volume de gaz actif.

2°. — Un dispositif analogue permet le dosage de *l'anhydride carbonique* dans les produits de la respiration, en employant une solution de baryte pour l'absorption (7gr,6488 de baryte hydratée $Ba(OH)^2$ par litre), une solution d'acide oxalique pour le titrage (5gr,6314 d'acide cristallisé $C^2O^4H^2 + 2H^2O$ pour 1 litre) et la phénolphtaléine comme indicateur.

3°. — *L'acide chlorhydrique* est déterminé par l'emploi d'une solution d'argent, dont on prend le titre à l'aide de sulfocyanure d'ammonium, une solution d'alun de fer servant d'indicateur. Un litre de solution d'argent contiendra 4gr,8233 de métal, elle correspondra à une solution de sulfocyanure à 3gr,4042 par litre.

4°. — *L'anhydride sulfureux* se calcule facilement en partant d'une solution de carbonate de sodium, dont on prend le titre, après absorption du gaz, au moyen d'une solution d'iode avec l'amidon comme indicateur (11gr,3396 d'iode par litre).

5°. — D'une façon générale, tous les gaz acides pourront être dosés en les absorbant par un volume déterminé d'une solution alcaline titrée, dont on détermine le changement de titre après absorption.

Parfois, au lieu de déterminer tout d'abord le volume du mélange gazeux sur lequel doit s'effectuer l'absorption, on mesure simplement le résidu non absorbé, tandis que la partie absorbée est évaluée comme ci-dessus par un simple essai volumétrique; cette méthode présente une certaine utilité, lorsqu'il s'agit d'effectuer le dosage d'un gaz existant en faible proportion dans un mélange plus ou moins complexe. On emploie dans ce but un aspirateur, servant de mesureur, relié à un appareil d'absorption dont la forme peut varier à l'infini; nous citerons, parmi les plus usités, le flacon de Woolf (fig. 307), le tube de Liebig (fig. 309), celui de Mitscherlich (fig. 308), celui

de Schlœsing (fig. 310), le tube Mahler et le tube Maquenne.

Le liquide d'absorption est une solution titrée, dont on introduit dans le tube absorbeur un volume exactement mesuré et dont on prend le nouveau titre après l'opération. La différence

Fig. 307. Fig. 308. Fig. 309. Fig. 310.

permet de calculer le volume du gaz absorbé, tandis que la quantité d'eau écoulée de l'aspirateur donne le volume du résidu. Cette méthode est usitée : pour le dosage de *l'ammoniaque* dans le gaz d'éclairage, l'absorption se fait alors par l'acide sulfurique ($2^{gr},1911$ de SO^4H^2 dans 1 litre), le titrage par une solution alcaline ($2^{gr},5078$ de KOH par litre), l'acide rosolique pouvant servir d'indicateur; pour la détermination de *l'acide azoteux*, que l'on absorbe par l'acide sulfurique concentré et que l'on titre par le permanganate de potassium ($5^{gr},6168$ par litre) après dilution dans une grande quantité d'eau froide; pour l'évaluation du *chlore* à l'aide d'une solution d'iodure de potassium, l'acide arsénieux servant à déterminer l'iode mis en liberté.

L'anhydride sulfureux sera reçu dans une solution d'iode, dont le changement de titre se vérifiera avec l'acide arsénieux, tandis que *l'acide chlorhydrique* et *tous les acides* en général pourront être dosés en employant une solution alcaline. L'acide chlorhydrique en présence d'autres gaz acides sera déterminé de la façon suivante : après addition d'un léger excès d'acide azotique dans la solution potassique ayant servi à l'absorption, on y ajoutera un excès de solution titrée d'argent et un peu d'alun de fer, puis on évaluera l'argent en excès à l'aide du sulfocyanure d'ammonium.

Pour doser *l'anhydride carbonique* contenu dans l'air, Pettenkoffer se servit d'eau de chaux titrée par l'acide oxalique, Truchot et Reiset employèrent l'eau de baryte et l'acide sulfurique avec le dispositif suivant : Un flacon B (fig. 311) contenant 300 centimètres cubes d'eau de baryte titrée porte un large tube CD, dans lequel sont disposées trois capsules de platine D, D′, D″, renversées et percées d'un très grand nombre de petits trous très fins. Ce flacon est mis en relation d'une part

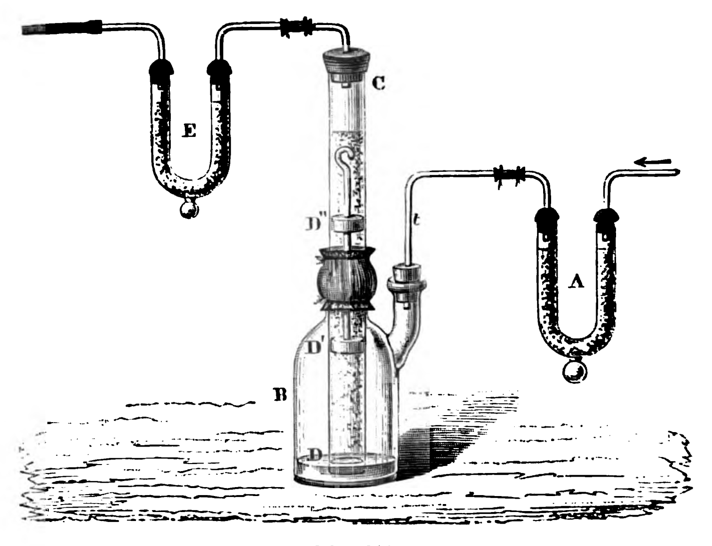


Fig. 311.

avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube desséchant A, d'autre part avec un aspirateur d'une contenance de 600 litres par l'intermédiaire d'un tube à ponce sulfurique E. L'aspiration provoque la rentrée de l'air en B et l'ascension de la solution alcaline dans le tube CD ; finalement l'air traverse l'eau de baryte et y abandonne son anhydride carbonique. Un volume déterminé de la solution alcaline sert à établir le changement de titre, après l'opération, à l'aide d'acide sulfurique, en tenant compte de l'eau qui a pu être entraînée à l'état de vapeur et absorbée par le tube E.

IV. Dosages par pesée

Un autre procédé de dosage est basé sur l'absorption du gaz par un réactif approprié, solide ou liquide, dont on détermine l'augmentation de poids ou dans lequel on provoque la formation d'une combinaison insoluble, que l'on peut recueillir sur un filtre et dont le poids sert à calculer le volume du gaz absorbé. Cette méthode, assez rarement employée, convient spécialement à la détermination des teneurs faibles, par exemple pour l'*anhydride carbonique* dans l'air, ou pour l'*hydrogène sulfuré*, le *sulfure de carbone*, l'*acétylène* dans le gaz d'éclairage.

1° Pour le dosage de l'*anhydride carbonique* dans l'air, Boussinguault détermina l'augmentation de poids de tubes à

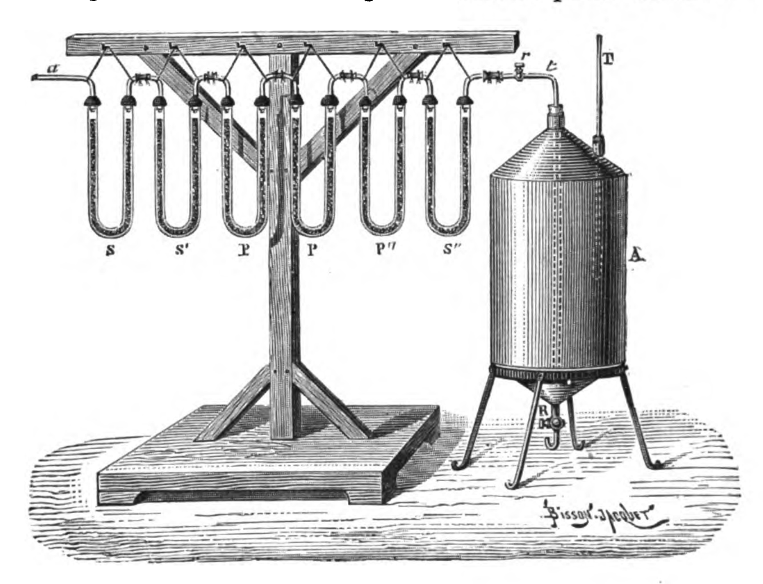


Fig. 312.

potasse P, P′, P″ (fig. 312), précédés et suivis de tubes desséchants à ponce sulfurique S S′ S″.

Pour la détermination du même acide dans le gaz d'éclairage, on fait passer bulle à bulle le mélange gazeux dans une

dissolution de potasse décarbonatée; puis on transforme par le chlorure de baryum le carbonate de potassium en carbonate de baryum, que l'on pèse finalement à l'état de sulfate.

b) Si l'on veut doser, en une seule opération, l'*hydrogène sulfuré*, l'*acétylène* et le *sulfure de carbone* contenus dans le gaz d'éclairage, on en fait passer, pendant douze heures environ, une centaine de litres dans une solution ammoniacale de nitrate d'argent, qui précipite l'acétylène et l'hydrogène sulfuré, puis dans un tube à combustion d'environ 25 centimètres de long, contenant du palladium-asbeste chauffé au rouge sombre, lequel transforme le sulfure de carbone en acide sulfhydrique, que l'on absorbe par le nitrate argentique ammoniacal. Le mélange d'acétylure d'argent et de sulfure d'argent, obtenu dans le premier appareil absorbant, étant traité sur un filtre par l'acide chlorhydrique dilué, se convertit en un mélange de sulfure et de chlorure, que l'on sépare à l'aide de l'ammoniaque. Le chlorure d'argent, reprécipité de sa solution ammoniacale par addition d'acide azotique, sert à calculer la proportion d'acétylène, sachant que 1 gramme de $AgCl$ correspond à $0^{gr},09068$ ou à $78^{cc},0314$ d'acétylène. Le sulfure d'argent, resté insoluble dans l'ammoniaque, est réduit à l'état métallique par calcination dans un courant d'hydrogène; il permet l'évaluation de l'hydrogène sulfuré contenu dans le gaz d'éclairage, si l'on remarque que 1 gramme d'argent représente $0^{gr},157811$ ou $103^{cc},6661$ d'hydrogène sulfuré. Enfin le sulfure d'argent précipité dans le dernier appareil d'absorption provient des composés sulfurés (sulfure de carbone, phénylsulfocyanure) existant dans le gaz d'éclairage, en dehors de l'acide sulfhydrique ; on le transforme par réduction en argent métallique, dont 1 gramme correspond à $0^{gr},716319$ ou à $51^{cc},8326$ de sulfure de carbone.

---

§ 48.

DESCRIPTION ET EMPLOI DES APPAREILS SPÉCIAUX

PIPETTE DOYÈRE

Nous avons décrit plus haut la manœuvre de la pipette conseillée par Doyère en 1848. La méthode proposée par ce savant réside dans l'emploi, déjà indiqué page 867, de la pipette à gaz connue sous son nom, modifiée depuis par divers expérimentateurs, et dans la mise en pratique de plusieurs dispositions spéciales, permettant la mesure très exacte des volumes gazeux, tout en rendant inutile le calcul des corrections rendues nécessaires dans les méthodes ordinaires par les variations de température et de pression pendant la durée des essais.

La cuve à mercure, tout d'abord, est d'une construction spéciale (fig. 313 et 317), telle que, le volume du mercure étant réduit au minimum, la profondeur en soit cependant suffisante pour permettre l'immersion complète des tubes mesureurs et de la partie recourbée de la pipette. Pour la mesure des volumes gazeux, cette cuve à mercure est surmontée d'une cuve à eau formée de quatre glaces réunies par une monture en cuivre, de façon que l'on puisse faire varier à volonté la pression exercée sur la surface M M′ du mercure (fig. 316), en augmentant ou diminuant la quantité d'eau qui la surmonte. Contre l'une des parois de verre, à l'intérieur même de l'eau, se trouve

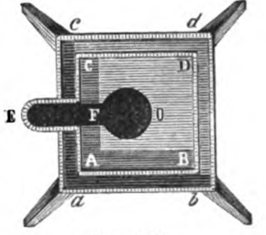


Fig. 313.

fixé un appareil servant de régulateur de pression. Il est constitué par un petit récipient R (fig. 314), dans lequel se trouve enfermé un certain volume d'air et muni à sa partie inférieure d'un tube recourbé comme l'indique la figure, communiquant avec l'eau de la cuve par une ouverture *b'*. Le tube recourbé et une portion du récipient R sont occupés de *a* en *a'* par une colonne d'eau colorée ; la partie *b b'* est également remplie d'eau. Une graduation tracée sur une lame de verre est placée en regard du ménisque formé en *a* par la colonne d'eau colorée.

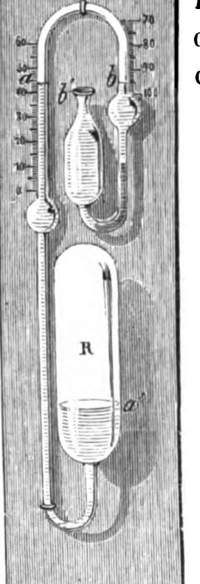




Fig. 314. Fig. 315.

Le mélange gazeux que l'on veut étudier est introduit dans une éprouvette graduée, placée sur une cuve à mercure ordinaire ; puis on saisit l'éprouvette à l'aide d'un support à pince N, tandis que l'on place au-dessous de son ouverture une cuiller en fer C soutenue par une tige T. Le tout est alors transporté à travers l'eau de la cuve A A, de manière à faire plonger dans le mercure la partie inférieure de l'éprouvette, on enlève la cuiller et l'on fixe le support N. On détermine alors exactement, à l'aide d'une lunette, placée sur un plan de verre bien horizontal, le niveau du mercure dans l'éprouvette par rapport au niveau M M' dans la cuve ; puis on note la position du ménisque *a* dans le régulateur et on lit le volume gazeux fixé par la graduation.

On soumet ensuite le gaz à l'action des divers réactifs ou aux essais de combustion, en le faisant passer dans les pipettes à absorbants ou dans l'eudiomètre de Riban. Après chaque traitement, on l'introduit dans le tube mesureur pour déterminer les diminutions de volume, en veillant chaque fois à ce

que la différence de niveau du mercure entre l'intérieur du tube et l'extérieur soit constante et à ce que le ménisque *a* du régulateur ne change pas de position, ce que l'on obtient, soit en ajoutant de l'eau dans la cuve, soit en ouvrant le robinet du siphon H pour provoquer l'écoulement. Cet artifice permettra d'obtenir toujours des volumes comparables, en dépit des variations extérieures de pression ou de température.

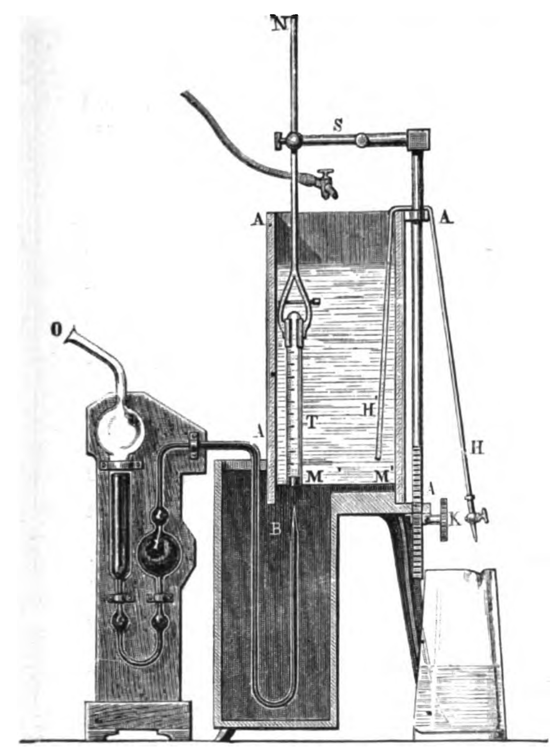


Fig. 316.

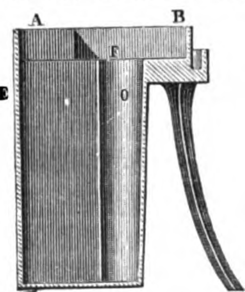


Fig. 317.

Méthode et appareils Bunsen.

La description de la méthode préconisée par Bunsen, des appareils qu'il emploie, des procédés de graduation et de lecture, de la préparation des réactifs spéciaux et de leur mode d'emploi se trouve dans : *Gazometrische Methoden von R. Bunsen, Vieveg*, 1877, *Braunschweig* (1).

Cette méthode est caractérisée par l'emploi d'un seul tube

(1) *Méthodes gazométriques de Bunsen,* traduction de Th. Schneider, Masson. 1858, Paris.

gradué dans lequel se font les mesures, les absorptions et les détonations, ce qui rend nécessaire l'emploi de réactifs sous forme solide, que l'on puisse facilement introduire, puis retirer complètement après épuisement de leur action. Les procédés de Bunsen ont fait place aujourd'hui à des appareils et à des méthodes plus rapides et plus faciles à appliquer industriellement ; ils sont cependant susceptibles de fournir de bons résultats entre des mains exercées et l'emploi des réactifs solides peut encore rendre service dans quelques cas particuliers. Comme ces derniers constituent surtout l'originalité de la méthode, nous décrirons très succinctement leur préparation et leur emploi.

Les réactifs facilement fusibles sont coulés dans un moule à balles; on y introduit un fil de platine, lorsqu'ils sont encore liquides, dans le but de l'employer ensuite comme support du réactif.

Les réactifs infusibles sont pulvérisés, puis humectés d'eau et réduits en pâte, que l'on comprime dans le moule autour du fil de platine.

Enfin, les substances solubles sont dissoutes et servent à imprégner de petites balles produites par la calcination d'un mélange formé de deux parties de coke et d'une partie de houille grasse exempte de pyrite.

L'*oxygène* est absorbé par une balle de phosphore, fondue sous l'eau, ou par une balle de papier imprégnée de pyrogallate de potassium.

L'*anhydride carbonique* est éliminé à l'aide d'une balle de potasse humide.

L'*hydrogène sulfuré*, soit en employant une solution de sulfate de cuivre ou d'émétique imprégnant une balle de coke, soit en faisant usage d'un aggloméré de bioxyde de manganèse pur, imprégné d'acide phosphorique pour en annuler la porosité.

L'*anhydride sulfureux* est absorbé de la même façon.

Un solution de sulfate de fer humectant une boulette de papier servira à éliminer le *bioxyde d'azote* existant en faible quantité.

Le chlorure cuivreux en solution chlorhydrique absorbera l'*oxyde de carbone* dans les mêmes conditions.

Enfin l'*acide chlorhydrique* est séparé par absorption à l'aide d'une petite masse de sulfate de sodium, obtenue en transportant à plusieurs reprises l'extrémité d'un fil de platine dans le sel fondu.

Les carbures d'hydrogène ne peuvent être déterminés que par combustion.

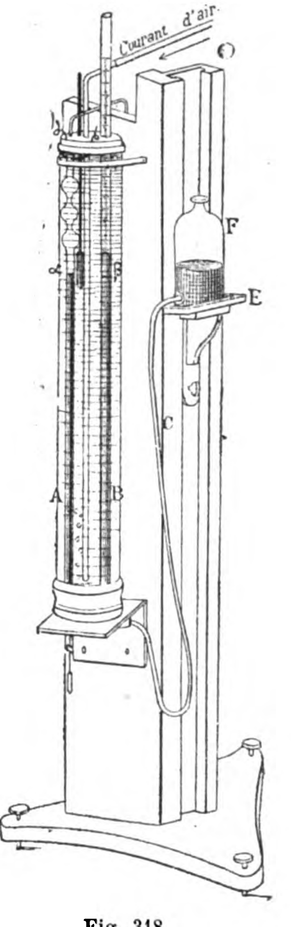


Fig. 318.

Appareil de Regnault, modifié par Th. Schlœsing.

L'appareil compliqué et fragile dont se servirent Regnault et Reiset pour l'étude des gaz de la respiration (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XXVI, page 299, 1849) est aujourd'hui absolument abandonné; aussi nous dispenserons-nous de le décrire, malgré la grande précision qu'il permet d'obtenir entre des mains très exercées.

De nombreuses modifications y ont été apportées successivement par divers auteurs, parmi lesquels nous citerons Frankland et Ward (*Chem. Soc. J.*, t. VI, p. 197), Mc Leod, Frankland et Armstrong, W. Thomas (*Chem. Soc. J.*, t. XXXV, p. 213), Th. Schlœsing (*Contribution à l'étude de la chimie agricole* (1).

Voici la modification due à Schlœsing.

L'appareil mesureur, comme dans l'eudiomètre primitif, est constitué par deux tubes A et B (fig. 318) dont les extrémités

(1) *Encyclopédie chimique*, Dunod, éditeur, 1885.

inférieures communiquent par l'intermédiaire d'une pièce de fonte, sur laquelle elles sont mastiquées (fig. 319) et, sont mises en relation à l'aide d'un tuyau de caoutchouc C avec un réservoir à mercure F. Ce dernier est placé sur une planchette en bois, que l'on peut facilement élever ou abaisser le long de glissières C et F (fig. 318).

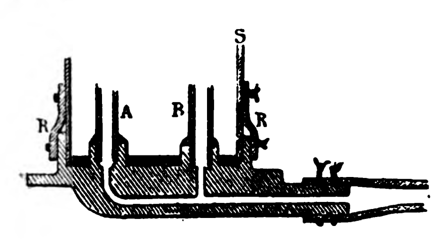


Fig. 319.

Le tube A servant à contenir le gaz porte à sa partie supérieure un trait servant de repère placé en α et surmonté d'une série de renflements destinés à augmenter la capacité du tube; il se termine par une partie capillaire (fig. 321), que l'on relie par un caoutchouc épais à un tube *t'* de même section. Ce dernier, recourbé comme un tube de pipette Doyère, plonge dans une cuve à mercure M placée à une hauteur invariable, son extrémité *e* est soigneusement rodée et peut être obturée au moyen d'un caoutchouc humecté de sublimé et enveloppant l'extrémité aplatie d'un agitateur chargé d'une masse de plomb P (fig. 320).

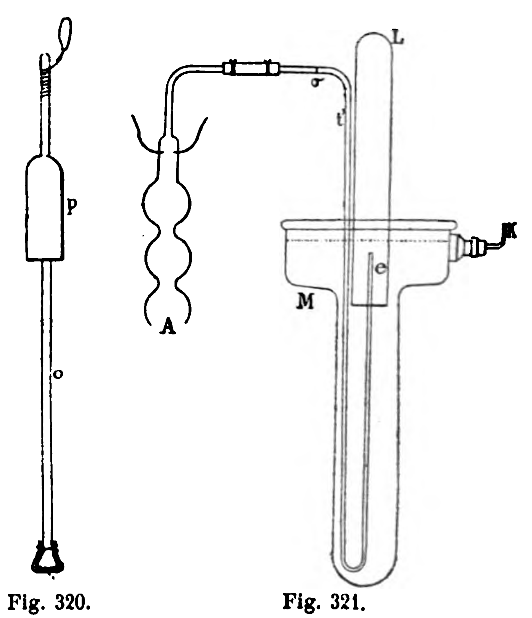


Fig. 320. Fig. 321.

Le tube B sert de manomètre à air libre ; il est gradué en millimètres de part et d'autre d'un trait β, situé dans le même plan horizontal que α (fig. 318).

Les deux tubes A et B sont entourés d'un manchon de verre

plein d'eau fixé à la pièce de fonte qui le supporte par un bout de large tube de caoutchouc RR (fig. 319); il contient une petite couche de mercure, pour éviter le contact de l'eau et de la fonte, tandis qu'un tube de verre communiquant avec une soufflerie fait passer à travers la colonne liquide un courant d'air continu, égalisant la température dans toute la masse.

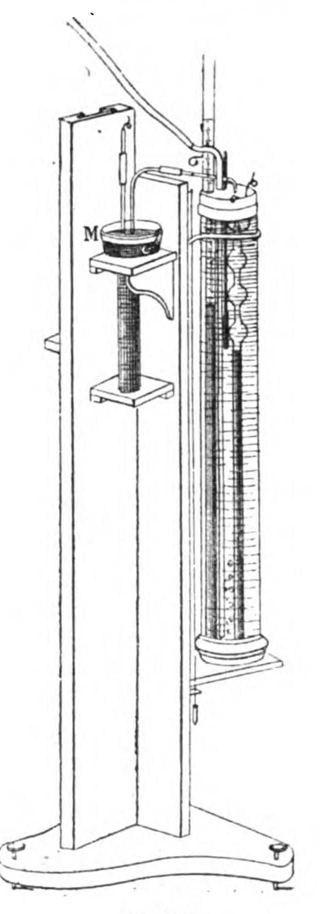


Fig. 322.

Pour effectuer une mesure, on commence par introduire une petite quantité d'eau dans le tube A; pour cela on élève le réservoir F, de façon à remplir complètement de mercure les tubes A et t'. On renverse sur la cuve M, au-dessus de e, une éprouvette pleine d'eau L, que l'on enfonce jusqu'à ce que l'extrémité de t' plonge dans l'eau ; il suffit alors d'abaisser le réservoir F, pour qu'une certaine quantité d'eau pénètre en A; on l'expulse ensuite en élevant lentement le réservoir à mercure.

On dispose alors sur la cuve M l'éprouvette contenant le mélange gazeux à étudier et on l'enfonce dans le mercure, de manière qu'elle embrasse le tube t', dont l'extrémité e viendra buter contre la partie supérieure de l'éprouvette. En abaissant le réservoir F, on fait passer en A le mélange gazeux, jusqu'à ce que le niveau du mercure atteigne α. On enlève alors l'éprouvette L et on continue l'aspiration, que l'on arrête en fermant l'ouverture e au moment précis où le mercure pénétrant dans le tube t' atteint un point de repère σ (fig. 321).

Par une manœuvre convenable du réservoir F, on fait

affleurer le mercure dans le tube A au point de repère α et on lit la différence h des niveaux du mercure en A et B. Le gaz, dont on mesure ainsi la force élastique, est à une température t, qui est celle de l'eau du manchon; il est en outre saturé d'humidité. Si nous désignons par f la force élastique de la vapeur d'eau à $t°$, par H la pression atmosphérique du moment, $H + h - f$ représentera la force élastique du gaz supposé sec, si la différence de hauteur h est au profit du tube B.

Une fois la force élastique mesurée, on procède à l'absorption d'un premier élément du mélange gazeux, en faisant passer celui-ci dans une éprouvette disposée sur la cuve à mercure et dans laquelle on introduit un réactif approprié. Les réactifs solides conseillés par Bunsen sont ici très commodes à employer. L'absorption terminée, on fait repasser le gaz dans le mesureur, en arrêtant l'aspiration à l'aide de l'obturateur en caoutchouc, au moment précis ou le mercure affleure au trait σ. On ramène le niveau du mercure dans le tube A en α, puis on lit la différence de hauteur h' du mercure dans les deux branches et la pression atmosphérique H' du moment. Si la température de l'eau du manchon avait changé, on la ramènerait à la température t par addition d'eau froide ou chaude.

La force élastique du résidu gazeux supposé sec est dans ces conditions $H' - h' - f$, si la différence de hauteur h' est au profit du tube A; par suite, la diminution de force élastique résultant de l'absorption d'un premier élément est représentée par:

$$(H + h - f) - (H' - h' - f) = H - H' + h + h',$$

et la proportion de cet élément contenue dans le mélange gazeux supposé sec est :

$$\frac{H - H' + h + h'}{H + h - f}.$$

On continuera de même la détermination des autres constituants, en employant successivement les divers réactifs appropriés.

Il est évident que cet appareil peut être appliqué aux analyses eudiométriques, comme aux procédés d'absorption, et en géné-

ral à des méthodes d'un genre quelconque, puisque les réactions se font en dehors du mesureur. La précision peut être très grande ; car on ne mesure que des hauteurs de mercure, le volume du gaz restant le même, ce qui élimine les causes d'erreur dues à un jaugeage défectueux des tubes; on peut atteindre une approximation remarquable, la mesure des hauteurs pouvant se faire aisément à 1/10 de millimètre près, lorsqu'on se sert d'un viseur pour lire les divisions marquées sur les tubes.

Appareil de Dupré.

L'appareil imaginé par A. Dupré permet d'effectuer l'analyse des mélanges gazeux ordinaires avec rapidité et précision.

Il se compose en premier lieu de deux tubes gradués B et C (fig. 323), le premier étant utilisé pour la mesure des faibles volumes, le second pour celle des volumes plus grands. Ces tubes, enveloppés d'un manchon d'eau R, sont reliés à leur partie inférieure par l'intermédiaire des tubes *u* et *v*, d'une part avec un réservoir mobile L, d'autre part avec un troisième tube A ouvert à l'air libre. La partie supérieure des tubes mesureurs B et C se trouve reliée aux flacons absorbants H I J K et au tube à combustion L à l'aide d'un tube capillaire, que l'on peut fermer en manœuvrant les robinets de verre *n* ou *m*. Le renflement que l'on observe en haut de ces tubes absorbants contient des fragments de verre destinés à multiplier les contacts entre les gaz et les réactifs ; le renflement inférieur se termine par un tube à robinet recourbé à 180° et ouvert en D et E ; il possède de plus une petite tubulure (*p*, *q*, *r* ou *s*) munie d'un caoutchouc à pince.

Pour introduire dans ces tubes les divers réactifs, potasse, pyrogallate, chlorure cuivreux, etc., on y plonge le caoutchouc, dont on desserre la pince, et on provoque une aspiration en abaissant le réservoir L. On serre ensuite les pinces et l'on verse du mercure en D ou en E; en ouvrant les robinets placés à la partie inférieure, le mercure pénètre dans le

renflement et chasse le réactif qui remplit alors les espaces HIJ ou K; on ferme les robinets, quand le réactif atteint le sommet du tube capillaire.

Le mélange gazeux à étudier est aspiré en C par le tube de platine T en abaissant le réservoir de mercure; on verse ensuite du mercure en P et l'on ouvre le robinet *l*, ce qui

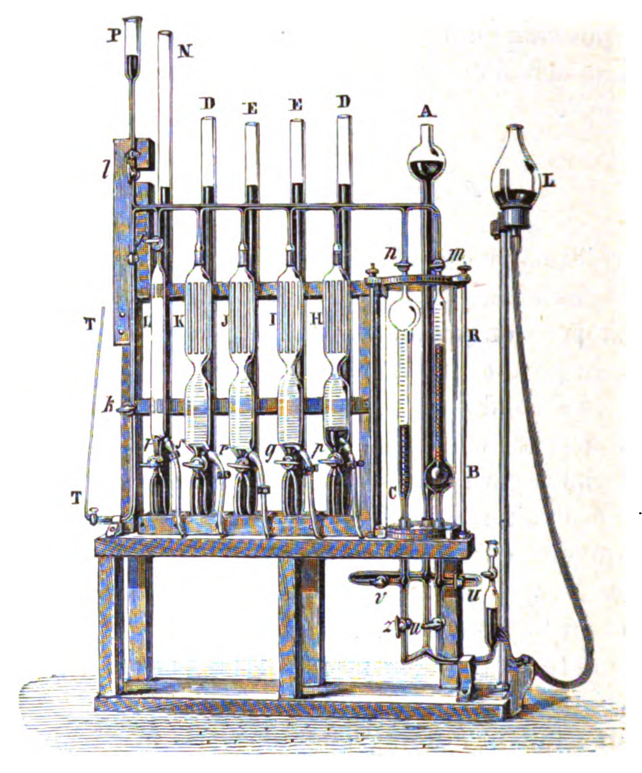


Fig. 323.

provoque le passage d'une certaine quantité de mercure dans le tube capillaire et chasse ainsi jusqu'au mesureur le gaz resté dans le tube. Pendant cette dernière manœuvre, le mercure, remplissant la partie *l m n*, ne peut s'écouler dans les récipients H I J K, par suite du faible diamètre des soudures intermédiaires.

Le robinet *n* étant fermé, on abaisse le réservoir de façon que le niveau du mercure soit à la même hauteur en L et

en C et on note le volume indiqué. Remarquons d'ailleurs que l'on peut introduire une certaine masse d'air dans l'un des tubes mesureurs, tandis que l'on effectue les déterminations volumétriques successives dans l'autre, en veillant à ce que le volume occupé par l'air soit invariable; on obtient ainsi un véritable régulateur de pression, analogue comme principe à celui indiqué par Doyère (page 906).

La mesure faite, on élève le réservoir, on ouvre *n* et le robinet du tube absorbeur, dont le réactif doit être employé; le gaz arrive ainsi au contact des fragments de verre imprégnés de son absorbant; après quelques instants, on fait parcourir au résidu gazeux le chemin invèrse, en abaissant le réservoir; lorsque tout le gaz est revenu en *c*, on ferme *n* et on fait la nouvelle mesure.

Cette manœuvre est identique pour les quatre tubes H, I, J et K.

Lorsque l'on veut faire l'essai eudiométrique, on introduit en L, par un procédé semblable, le résidu inabsorbé, puis on aspire un certain volume d'oxygène, que l'on mesure en C ou en B et que l'on fait passer en L. Les deux robinets *f* et *t* étant fermés, on attend quelques instants que le mélange se fasse et l'on provoque la détonation en faisant passer l'étincelle. Les mesures et absorptions à la suite de l'explosion s'effectuent comme précédemment.

Appareil Orsat.

Très employé dans l'industrie, cet appareil, modifié successivement par Saleron, Aron, Fischer, Muencke, Tomson, Lunge, etc., permet des déterminations rapides et suffisamment exactes pour la pratique industrielle.

Son principe est le même que celui de l'appareil Dupré; mais ici les mesures se font sur l'eau.

L'appareil présenté par Orsat en 1875 (1) se compose d'un

(1) *Annales des Mines*, t. VIII, 7[e] série (1875).

tube mesureur divisé AB (fig. 324), entouré d'un manchon d'eau et relié par sa partie inférieure à un flacon de pression D. Une rampe formée d'un tube capillaire en verre fait communiquer la partie supérieure du mesureur avec les flacons absorbants *f f'* et *f''* courbés en U; dans l'une des branches se trouvent des morceaux de verre destinés à augmenter les surfaces de contact ; le premier tube contient une solution de potasse ; le second, de l'acide pyrogallique en solution alcaline ; le troisième,

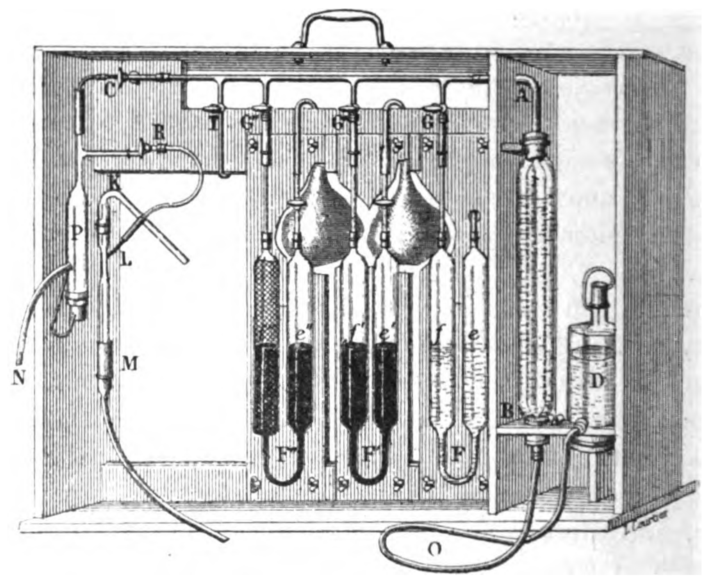


Fig. 324.

une toile de cuivre roulée et une solution concentrée de sel ammoniac; ces divers liquides doivent s'élever à plus de la moitié de la hauteur des tubes. Pour protéger les réactifs contre l'action de l'air, les flacons absorbants ont leur ouverture obturée par une poche de caoutchouc flexible contenant une petite masse d'air, dont l'oxygène est rapidement absorbé par les réactifs, de sorte que ces derniers ne se trouvent plus en contact qu'avec des gaz inactifs. Le gaz à essayer est introduit par le robinet C, après avoir passé dans l'ampoule P pleine de coton cardé; il peut être expulsé par le robinet I. Ainsi construit, l'appareil permet l'analyse des mélanges contenant

seulement de l'oxygène, de l'anhydride carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'azote. Orsat y ajouta plus tard un serpentin capillaire en platine, permettant la combustion de l'yhdrogène et des hydrocarbures, en présence d'air. Dans le

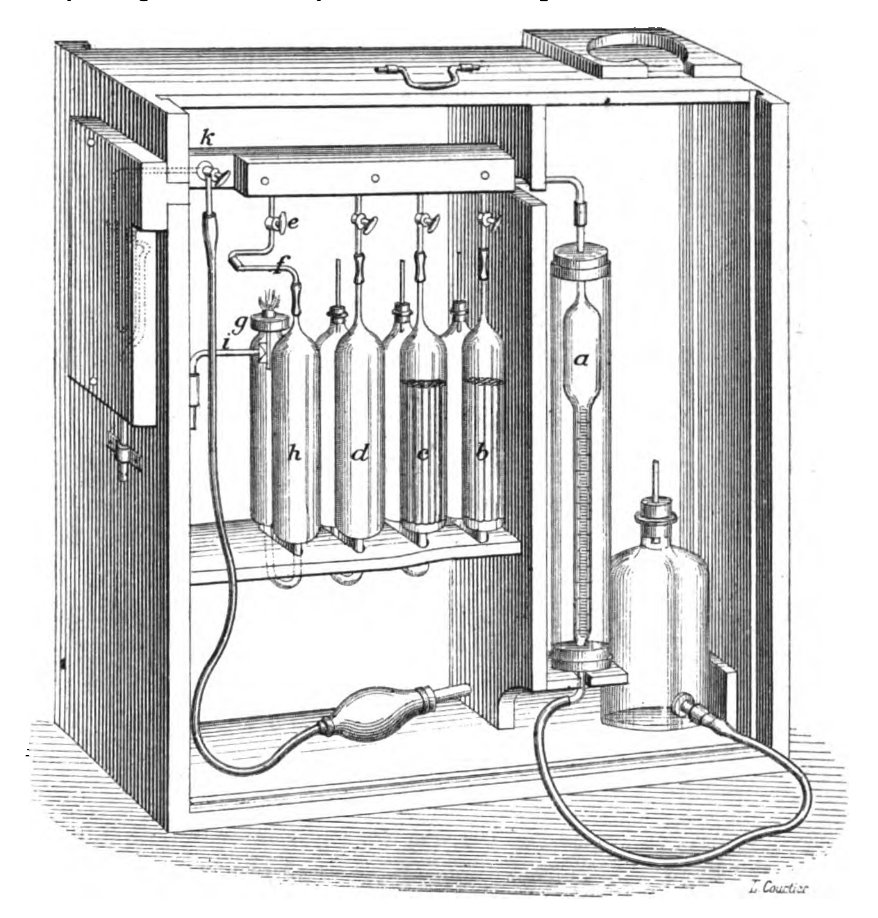


Fig. 325.

même but, Lunge utilisa le palladium déposé sur amiante et modifia légèrement la disposition primitive.

La partie supérieure du mesureur *a* (fig. 325) est mise en relation à l'aide d'un tube capillaire avec les flacons absorbants *b*, *c*, *d*, ou avec le flacon *h* plein d'eau, par l'intermédiaire du robinet *e* et du tube capillaire *f*, contenant de l'amiante avec

palladium. Le robinet à trois voies *k* permet de commander, à volonté, ou le tube représenté en pointillé sur la gauche de la figure et servant à aspirer le gaz, ou le tube permettant son expulsion. Enfin une petite lampe à alcool *g* est fixée par sa tige sur un support pivotant *i*. L'ensemble est protégé par les parois d'une caisse en bois, dont le couvercle et le fond sont constitués par des coulisses.

Manœuvre de l'appareil. — En abaissant le réservoir d'eau et ouvrant les robinets des flacons absorbants, on provoque une aspiration, qui détermine le remplissage complet des tubes *b*, *c* et *d* par les réactifs correspondants.

Le réservoir étant placé au-dessus de la boîte et le robinet *k* ouvert, le tube mesureur se remplit d'eau.

On purge la conduite à l'aide de la poire d'aspiration, puis on fait passer dans le tube *a*, par la manœuvre du robinet *k* et du réservoir de pression, un peu plus de 100 centimètres cubes de gaz et, ayant disposé le réservoir de telle sorte que le niveau de l'eau qui s'y trouve contenu corresponde à la division 100 du mesureur, on égalise la pression en ouvrant lentement le robinet *k*. On possède ainsi 100 centimètres cubes du mélange à analyser sous la pression atmosphérique du moment et à la température de l'eau du manchon.

On procède alors à l'absorption de l'anhydride carbonique en conduisant le gaz dans le tube à potasse; pour cela, on élève le réservoir et l'on ouvre le robinet du tube *b*, on fait ensuite revenir le gaz en *a* par un mouvement inverse et cette opération est répétée plusieurs fois, pour bien assurer le contact du gaz avec le réactif. Finalement la solution potassique est ramenée à son niveau primitif fixé d'avance et on mesure le résidu gazeux en *a*, après avoir placé sur un même plan le niveau de l'eau dans le réservoir et dans le tube mesureur.

Comme le volume primitif du mélange gazeux était de 100 centimètres, la diminution donne directement l'anhydride carbonique pour 100.

On absorbe de la même façon l'oxygène en *c*, puis l'oxyde de carbone (et l'éthylène) en *d*.

Le résidu gazeux inabsorbé peut contenir de l'azote et de l'hydrogène; on y introduit par aspiration de l'air ou de l'oxygène jusqu'à l'obtention d'un volume total de 100 centimètres cubes; puis, chauffant lentement le tube *f* avec la lampe à alcool *g*, on élève le réservoir, puis on ouvre lentement le robinet *e*; lorsque tout le gaz est arrivé en *h*, on le ramène en *a* en abaissant le réservoir et l'on répète cette opération jusqu'à constance de volume du résidu. Les 2/3 de la contraction observée représentent le volume de l'hydrogène.

Nous ferons remarquer, en terminant, que divers hydrocarbures peuvent être absorbés par le chlorure cuivreux, en même temps que l'oxyde de carbone; pour se rendre compte de leur présence, on peut faire une nouvelle détermination en provoquant la combustion par le palladium-asbeste, après absorption de l'oxygène, et omettant par conséquent l'emploi du réactif cuivreux. On mesure alors la contraction qui en résulte et l'on détermine le gaz carbonique formé. Le volume de CO^2 doit correspondre à celui de CO trouvé par l'emploi du chlorure, et, en prenant les 2/3 de la différence entre la contraction et le 1/2 volume de CO, on doit obtenir le volume de l'hydrogène déterminé antérieurement. Si les chiffres ainsi obtenus sont identiques ou très peu inférieurs à ceux fournis par le premier essai, il faut en conclure que le mélange gazeux ne contient pas d'hydrocarbures; si, au contraire, le volume d'anhydride carbonique obtenu dans la seconde détermination est supérieur à celui que l'on peut calculer en admettant la présence de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène seuls, on se trouvera conduit à admettre la présence d'hydrocarbures lourds.

L'appareil d'Orsat n'en permet d'ailleurs pas la détermination exacte; nous savons de plus que le méthane est très difficilement décomposé par l'emploi de cette méthode.

Appareil L. Vignon.

L'appareil proposé récemment par L. Vignon (1) permet de doser dans un mélange gazeux l'anhydride carbonique, l'oxygène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les carbures d'hydro-

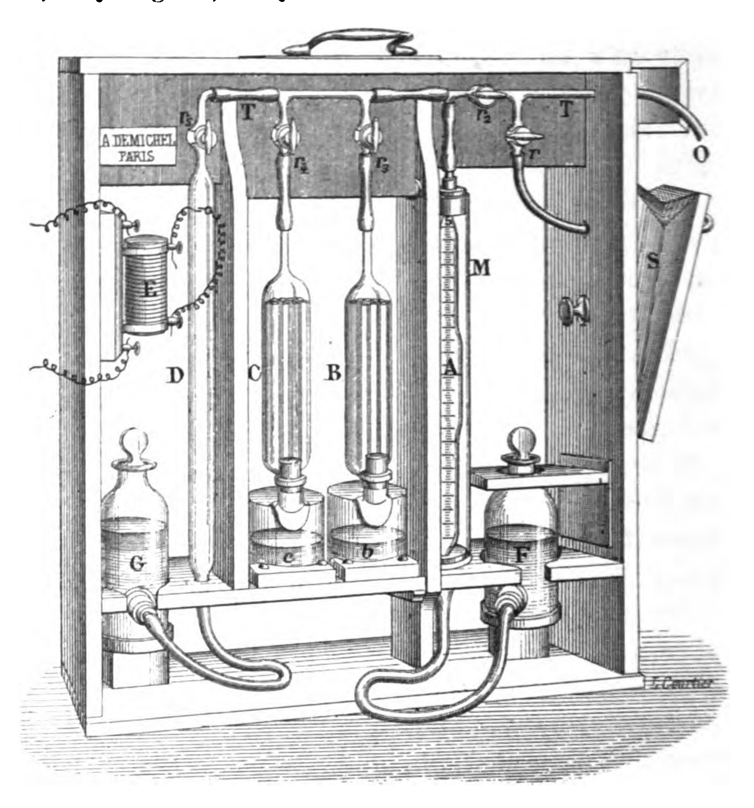


Fig. 326.

gène (comptés en méthane) et l'azote, à la condition que ces gaz existent seuls dans le mélange.

Il comprend (fig. 326) un eudiomètre D, relié d'une part à un flacon de pression G contenant du mercure et d'autre part, par l'intermédiaire d'un robinet r_5 et d'une rampe T, à deux flacons absorbeurs : C contenant du pyrogallate et B de la

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 5 septembre 1897.

soude en solution. Le tube A sert de mesureur, il est entouré d'un manchon d'eau froide M et communique avec un flacon de pression F contenant de l'eau acidulée. L'appareil comprend en outre un soufflet purgeur S et une bobine d'induction E.

Les opérations à effectuer pour l'analyse d'un mélange gazeux comprennent : 1° détermination des espaces nuisibles; 2° introduction du gaz dans l'appareil; 3° absorption du gaz carbonique et de l'oxygène; 4° introduction de l'oxygène; 5° détonation; 6° mesure de la contraction et absorption de l'anhydride carbonique et de l'oxygène.

1° *Détermination des espaces nuisibles.* — Par la manœuvre des flacons F et G et celle des robinets, on amène les niveaux des liquides en A, B, C et D aux traits de repère, en évitant le passage des liquides au-dessus des robinets. On introduit ensuite 100 divisions d'air dans le mesureur A; la lecture se fait en amenant au même niveau l'eau du flacon F et du mesureur. On fait passer le gaz en C en soulevant le flacon F, les robinets r_2, r_3, r_5 étant fermés, le robinet r_4 ouvert; après quelques secondes, on ramène en A et l'on mesure; on répète cette opération jusqu'à l'obtention d'un résidu dont le volume reste constant. Supposons le volume de ce résidu égal à $78^{cc},7$, correspondant à l'absorption de $21^{cc},3$ d'oxygène; il devrait être théoriquement de $79^{cc},2$, si l'on avait opéré sur 100 centimètres cubes d'air, contenant seulement $20^{cc},8$ d'oxygène; on obtiendra le volume total du mesureur et de l'espace nuisible en établissant le rapport entre l'oxygène trouvé et celui contenu théoriquement dans 100 centimètres cubes d'air, ce qui donne, dans l'exemple ci-dessus, $\frac{21,3}{20,8} = 1,024$, soit $102^{cc},4$. L'espace nuisible ε comprend donc $2^{cc},4$, correspondant à $0^{cc},5$ d'oxygène α et $1^{cc},9$ d'azote β.

2° *Introduction du gaz dans l'appareil.* — Le gaz à analyser arrive par O, on ouvre r et on fait fonctionner le soufflet S une dizaine de fois pour purger T. On ferme ensuite r, on

ouvre r_2 et on introduit lentement dans le mesureur environ 100 centimètres cubes de gaz.

3° *Absorption de l'anhydride carbonique et de l'oxygène.* — En ouvrant r_2 et soulevant F, on fait passer le gaz en B; après quelques secondes, on ramène en A et on mesure. On fait passer de A en D pour balayer l'anhydride carbonique des espaces nuisibles et on introduit de nouveau en B, puis on mène finalement en A. La diminution de volume donne la proportion d'anhydride carbonique.

Une manœuvre analogue avec l'absorbeur C permet la détermination de l'oxygène.

4° *Introduction de l'oxygène.* — Le résidu privé de gaz carbonique et d'oxygène est ramené, par expulsion, à un volume permettant l'introduction et la mesure d'une quantité convenable d'oxygène et de gaz tonnant. Pour le gaz d'éclairage, on emploiera 2 volumes d'oxygène; pour les gaz de gazogène 1 volume suffira; dans le cas de gaz très pauvres, il deviendra nécessaire d'introduire 1/3 environ de gaz tonnant et 1/3 d'oxygène.

L'oxygène est introduit par aspiration au moyen du flacon F après purge par le soufflet. Une analyse préalable a permis de fixer le volume d'azote qu'il contient. La teneur en azote aura été fournie par le mesureur et augmentée du volume de l'oxygène des espaces nuisibles.

5° *Détonation.* — On rend homogène le mélange de gaz et d'oxygène en le faisant passer deux fois alternativement du mesureur à l'eudiomètre; on le fait détoner par fractions successives, détendues de 1 à 4 volumes par l'abaissement du flacon G. Les dernières fractions, mêlées de gaz inerte, devront être les plus grandes; on prendra, par exemple, pour un mélange de 35 parties de gaz d'éclairage et de 70 d'oxygène, 20 centimètres cubes la première fois, 25 les deux suivantes et 35 centimètres cubes en dernier lieu. Dans ces conditions,

la détonation s'effectue avec un bruit sourd très faible; elle est accompagnée d'une lueur. Après chaque détonation, on fait passer de l'eudiomètre dans le mesureur, pour mélanger les gaz et balayer les espaces nuisibles.

6° ***Mesure de la contraction, absorption de l'anhydride carbonique et de l'oxygène.*** — La détonation produit une contraction qu'on mesure, de l'anhydride carbonique qu'on absorbe et qu'on dose. Il reste un résidu d'azote, d'oxygène et quelquefois de gaz non détoné. Il est utile de faire détoner une deuxième et quelquefois une troisième fois. On note la somme des contractions, le volume total de gaz carbonique produit et le résidu d'azote obtenu finalement.

On enlève, au moyen de papier buvard, par le trou du robinet r_1, l'eau formée dans l'eudiomètre par la détonation, le mercure affleurant au trait.

Calculs. — Le volume de l'espace nuisible étant ε correspondant à une quantité α d'oxygène et β d'azote; le volume du gaz dans le mesureur étant A; l'appareil contient en réalité $A + \varepsilon = A + \alpha + \beta$.

L'action de la soude et du pyrogallate produisent des diminutions $V'(CO^2)$ et $V''(O)$.

Mais les espaces nuisibles contiennent α d'oxygène, le gaz analysé contient donc $V'' - \alpha$ d'oxygène.

Le volume du gaz dans l'appareil après ces absorptions est :

$$A + \varepsilon - V' - V'' = A + \alpha + \beta - V' - V'' = A - (V' + V'' - \alpha) + \beta,$$

Par expulsion, ce volume est diminué, il nous reste B dans le mesureur $+ \varepsilon$. Ce volume contient une certaine proportion d'azote des espaces nuisibles, qui sera :

$$\beta \times \frac{B + \varepsilon}{A - (V' + V'' - \alpha) + \beta} = \gamma.$$

Nous aurons donc réellement, pour le volume du gaz à faire détoner, $V_1 = B + \varepsilon - \gamma$.

On l'additionne d'un certain volume O d'oxygène dosé. Si cet oxygène a laissé un résidu n, donné par le mesureur, il contient réellement $n + \alpha$ d'azote, l'oxygène de l'espace nuisible étant remplacé par de l'azote.

Nous aurons donc dans le mélange atteignant un volume total $B + \varepsilon + O$, un résidu d'azote étranger au gaz, égal à $n + \alpha + \gamma$.

Pour le gaz détoné, appelons la contraction k, l'anhydride carbonique m, R le résidu d'azote sur le mesureur. Si $R + \varepsilon - \gamma = n + \alpha$, le gaz ne contenait pas d'azote. Si $R + \varepsilon - \gamma$ est plus grand que $n + \alpha$, la différence représente l'azote contenu dans le gaz; dans ce cas, pour les calculs, il faudra retrancher cet azote du volume V_1, soit V_1 — volume d'azote $= V$.

D'autre part, dans un mélange d'hydrogène (h), de formène (f), d'oxyde de carbone (c), la contraction après détonation étant k et l'anhydride carbonique formé m, nous tirons des équations volumétriques de combustion de ces gaz :

$$V = c + f + h \qquad m = c + f \qquad k = \frac{c}{2} + 2f + \frac{3h}{2};$$

d'où

$$h = V - m \qquad c = \frac{m}{3} + V - \frac{2k}{3} \qquad f = \frac{2m}{3} - V + \frac{2k}{3}.$$

Du volume V il est facile de passer à $A - (V' + V'' - \alpha)$ et finalement au volume initial A.

BURETTE A GAZ DE BUNTE

Nous donnons, d'après des indications verbales qui nous ont été fournies par Em. Sainte-Claire-Deville, la description détaillée de la burette de Bunte, telle qu'elle a été appliquée à l'étude des gaz de foyers et du gaz d'éclairage dans le laboratoire de l'Usine Expérimentale de la Cie parisienne du gaz.

La burette (fig. 327) porte une graduation allant de bas en

haut de 0 à 100, entre la division 0 et la partie rétrécie *e*, et correspondant à un volume de 100 centimètres cubes divisés en cinquièmes de centimètre cube. La graduation se continue au-dessous du 0 sur un volume de 10 centimètres cubes.

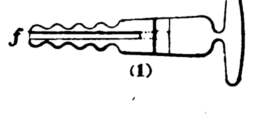
La burette est rétrécie en bas et en haut; elle porte deux robinets *b* et *c* et est surmontée d'une partie élargie servant de réservoir. Le robinet *b* est un robinet à trois voies, représenté en coupe dans trois positions différentes par les figures 1, 2, 3.

La figure 1 montre un tuyau vertical faisant communiquer le réservoir *a* avec la burette;

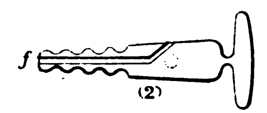
La figure 2, un tuyau coudé faisant communiquer le réservoir *a* avec l'extérieur;

La figure 3 montre le même tuyau coudé, dans une position établissant la communication entre l'extérieur et la burette.

En temps ordinaire, l'extrémité *f* est terminée par un bout de caoutchouc épais, muni d'une pince de Mohr ou d'un fragment d'agitateur en verre, servant à intercepter la communication avec l'extérieur.



Le gaz contenu dans la burette est compris entre le 0 ou toute autre graduation et l'étranglement capillaire *e*; au-dessus se trouve de l'eau jusqu'à une division *a* tracée sur le réservoir; l'eau est soutenue par l'action capillaire du tube *e*; le gaz est donc soumis à la pression atmosphérique s'exerçant sur le réservoir, augmentée de la pression d'une colonne d'eau de hauteur *ea*; on doit maintenir cette pression fixe pendant toute la durée d'un essai, en ajoutant toujours de l'eau jusqu'à la division du réservoir (ou en tenant le réservoir



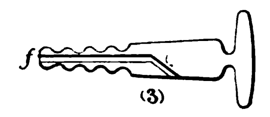


Fig. 327.

toujours plein d'eau). La burette est entourée d'une enveloppe en verre, qui lui est fixée au moyen de bouchons en liège formés de deux pièces; on enlève ces bouchons chaque jour pour essuyer la burette et l'enveloppe en verre; cette enveloppe sert à protéger la burette contre les contacts ou les rayonnements extérieurs et à maintenir autour d'elle une couche d'air qui lui donne une température uniforme.

Support. — Bunte a imaginé un système de pinces qui se trouve difficilement à Paris.

On peut employer à la place le dispositif ci-contre :

a,a mâchoires en bois tournant autour de la charnière *b*.

c plaque de caoutchouc formant ressort, tendant à écarter les deux mâchoires.

d vis avec écrou pour serrer les deux mâchoires.

e anneau en fer qu'on serre au moyen de la vis *f* sur le support *g*.

h plaque de caoutchouc collée sur le bois, destinée à embrasser la burette.

k pied en fonte de 2 cent. 1/2 d'épaisseur sur lequel est vissée la tige *d* qui a 1 1/2 c. de diamètre.

Fig. 328.

Pour faire des essais précis, il faut opérer dans un endroit dont la température soit fixe (15° sera celle qui conviendra le mieux); on doit se mettre à l'abri des courants d'air, sur une table fixe horizontale de 1 mètre de hauteur, devant une fenêtre bien claire, à l'abri du soleil.

La burette doit être fixée bien verticalement dans son support; elle devra toujours être tenue par le réservoir, il faut éviter de porter les mains sur l'enveloppe pour éviter toute cause d'échauffement. Les robinets sont la partie la plus délicate de l'appareil; ils devront être graissés chaque jour par une couche légère d'un mélange un peu chauffé de chandelle et de suif.

Accessoires. — Les accessoires de la burette sont :

1° Un flacon à deux tubulures de 1/4 de litre environ, servant d'aspirateur (fig. 329), fermé hermétiquement par deux bouchons à un trou, dans lesquels passent deux tubes coudés, dont l'un plonge jusqu'au fond du flacon et l'autre se termine au-dessous du bouchon. A ces deux tubes de verre on adapte deux tubes de caoutchouc épais *a* et *b*. On peut placer à l'extrémité *b* une petite seringue aspirante en cuivre (coût 7 à 8 francs), tandis que l'autre extrémité *a* est fixée à la partie inférieure de la burette ;

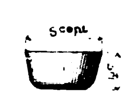


Fig. 329.

2° Deux tasses en verre épais ou en porcelaine, pour mettre les réactifs ;

3° Les réactifs :

Pour absorber l'anhydride carbonique, on se sert de *potasse* à 10 p. 100.

Pour déterminer l'oxygène, on emploie l'*acide pyrogallique*, que l'on dissout dans l'une des tasses au moment de faire l'essai ; on introduit ensuite dans la burette l'acide pyrogallique, puis la potasse.

Pour absorber l'oxyde de carbone, on emploie le *protochlorure de cuivre* acide Cu^2Cl^2. On peut le préparer en mettant dans un flacon de l'acide chlorhydrique, de l'eau et du cuivre en excès ; on fait chauffer assez longtemps, on remet de l'acide chlorhydrique et du cuivre en tournure ; on bouche le flacon avec un bouchon en caoutchouc. La solution, pour être bonne, doit être presque incolore. On peut préparer plusieurs flacons.

Pour doser l'hydrogène, on se sert du réactif de Peligot (page 937) ou bien on brûle le gaz, mélangé avec de l'air, au contact d'un *fil de palladium* rougi, contenu dans un tube effilé (page 933).

Pour doser les carbures gazeux du genre éthylène C^2H^4, on emploie l'eau bromée, qui absorbe également la benzine.

Aspiration du gaz à essayer. — L'aspirateur est simple, il se compose (fig. 330) de deux flacons mesurant 2 litres et 2 litres 1/2. Le flacon de 2 litres A est hermétiquement fermé par un bouchon en caoutchouc percé d'un trou, par lequel passe un ajutage en cuivre muni de deux tubulures *a* et *b* portant cha-

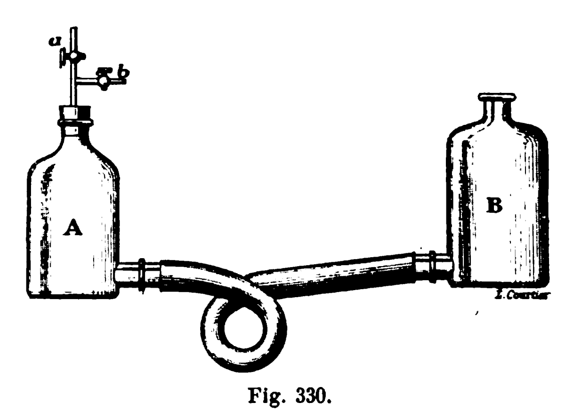


Fig. 330.

cune un très bon robinet. Les deux flacons sont unis par un large tube en caoutchouc, ils sont remplis d'eau saturée de sel marin et, autant que possible, saturée aussi du gaz à essayer. (La saturation de l'eau par le gaz d'éclairage est assez longue à obtenir, à raison de l'anhydride carbonique et de la benzine qu'il contient.)

La manœuvre de cet aspirateur est facile : à la tubulure *b* on fixe un tube de caoutchouc qui se rendra à l'endroit où l'on envoie la prise d'essai. On soulève B pour chasser l'air de l'appareil ; il ne doit pas rester de bulles sous le bouchon du flacon A et l'eau doit sortir par les tubulures *a* et *b*. On ferme les deux robinets, on abaisse B, on ouvre le robinet *a*, dont la tubulure communique avec le gaz à essayer. Lorsque A est presque plein, on ferme *a*, on ouvre *b* et on relève le flacon B ; le gaz contenu en A ressort alors. Cette manœuvre est renouvelée plusieurs fois afin de bien purger l'appareil de toute trace d'air. Le flacon A étant rempli une dernière fois, on ferme les robinets et l'on en effectue le transport où l'on veut.

Remplissage de la burette. — A $1^m,20$ environ au-dessus de

la table sur laquelle on opère, on dispose (fig. 331) une planchette soutenant un flacon plein d'eau aérée, d'une dizaine de litres de capacité, muni d'une tubulure inférieure, qu'on ferme avec un bouchon à trou, dans lequel on introduit un tube de verre ; celui-ci porte un caoutchouc, dont l'extrémité posée sur la table est bouchée à l'aide d'un agitateur en verre. Les deux robinets de la burette étant dans la position 1 (page 925), on enlève le bout d'agitateur du tuyau de caoutchouc, que l'on

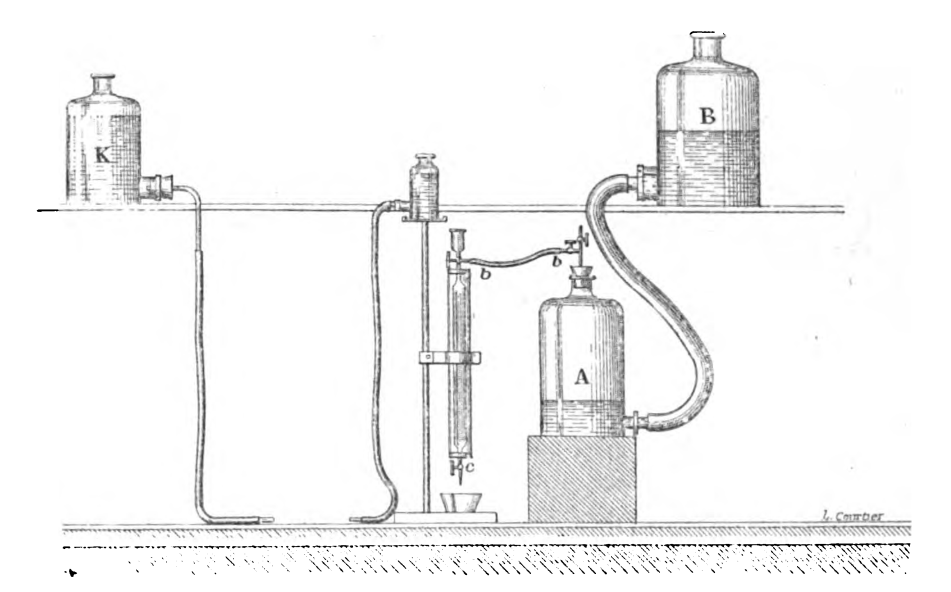


Fig. 331.

fixe à l'extrémité inférieure de la burette ; celle-ci se remplit alors d'eau. Lorsque le liquide occupe environ la moitié du réservoir supérieur de la burette, on ferme le robinet inférieur *c*, on enlève le tuyau de caoutchouc en le pinçant avec les doigts et on le bouche. La burette est prête.

On place à côté l'aspirateur plein de gaz A et le flacon B sur la planchette ; on adapte un bout de caoutchouc, de manière à unir la tubulure *b* de l'aspirateur à la pointe *f* du robinet supérieur de la burette ; on tourne le robinet à trois voies dans la position 2, puis on ouvre le robinet *b* de l'aspirateur ;

on chasse ainsi une petite quantité de gaz par le reservoir, après quoi l'on tourne le robinet à trois voies dans la position 3, en faisant glisser sa pointe dans le caoutchouc; cette dernière manœuvre établit la communication de la burette à l'aspirateur. Ouvrant alors le robinet inférieur *c*, l'eau de la burette s'écoule et se trouve remplacée par le gaz à analyser. Lorsque le niveau de l'eau atteint à peu près le 0 de la graduation, on ferme le robinet *c*, on tourne le robinet à trois voies dans la position 2; on ferme l'aspirateur, on enlève le bout de caoutchouc et l'eau du réservoir commence à s'écouler par la pointe du robinet; on ferme cette pointe *f* par le petit caoutchouc muni d'un agitateur (déjà indiqué page 925), en ayant soin qu'il s'emplisse d'eau, de manière à n'avoir pas de gaz dans le robinet. On tourne le robinet dans la position 1 et l'on remplit le reservoir d'eau jusqu'au niveau fixe adopté; on attend quelques minutes, que le gaz se mette bien en équilibre dans la burette. Quand le niveau reste fixe, on fait la lecture, en plaçant derrière la burette une feuille de papier blanc que l'on tient à la main. Dans ces conditions, le ménisque paraît noir sur une certaine hauteur; c'est le bord noir supérieur, que l'on prend comme point de repère dans toutes les lectures.

Si l'on veut transporter l'appareil, il faut que la tige du support porte à la partie superieure un plateau métallique à rebords, sur lequel on placera un flacon de 1 litre avec tubulure inférieure, qui remplacera le flacon K.

Analyse du mélange gazeux des générateurs.

Ces gaz renferment CO^2, O (rare), CO, H.

Quand on fait la première lecture, on tourne le robinet à trois voies dans la position 2 (p. 925).

ANHYDRIDE CARBONIQUE. — Le flacon à deux tubulures (p. 927) est rempli à moitié d'eau, on le bouche bien, on approche le caoutchouc *a* de l'extrémité inférieure de la burette; avec la bouche on souffle par le caoutchouc *b*, l'eau sort en *a*;

quand on est sûr que l'air est chassé de *a*, toujours en soufflant, on introduit l'extrémité inférieure de la burette dans le caoutchouc, puis on dispose en *b* la seringue aspirante en cuivre, dont il est question page 927; on aspire et l'on ouvre doucement le robinet de la burette; puis on continue l'aspiration jusqu'à ce qu'il ne reste que très peu d'eau au-dessus du robinet *c*, que l'on ferme alors; on retire le caoutchouc *b* et on approche l'une des tasses, pleine de la dissolution de potasse, sous la partie effilée de la burette; on ouvre de nouveau *c* avec précaution et on laisse monter la solution de potasse jusqu'à la graduation 10 au-dessous du 0; on ferme *c*. Maintenant alors la burette par le réservoir, on l'enlève du support; puis, la prenant de la main gauche entre le robinet *c* et l'enveloppe de verre, on bouche le réservoir supérieur avec la paume de la main droite. On agite alors de droite à gauche la burette, que l'on tient presque horizontalement, de façon que la potasse mouille toutes ses parties. Après cinq ou six agitations, on donne un léger mouvement de va-et-vient pour que les bulles de gaz sortent du liquide : on replace la burette dans son support, on ajoute de l'eau dans le réservoir et l'on tourne le robinet à trois voies dans la position 1; on attend quelques minutes, pour que l'eau qui a coulé du réservoir, ait bien le temps de se réunir; on ramène dans le réservoir lui-même l'eau au niveau qu'elle occupait pendant la première lecture et l'on fait la seconde lecture, dont l'écart avec la première fournit la quantité de gaz carbonique absorbé.

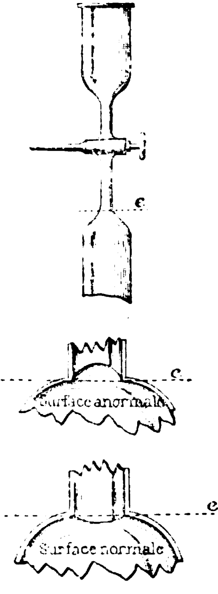


Fig. 332.

Précaution générale. — Une précaution importante est la suivante : quand on a rempli le réservoir supérieur d'eau pour la lecture, l'eau doit occuper la partie rétrécie jusqu'en *e* (fig. 332) et se terminer par un ménisque légèrement convexe; s'il restait des bulles dans cette partie, il faudrait les expulser à l'aide d'un petit fil de platine

ou de cuivre, que l'on introduirait par le réservoir; s'il se formait en *e* un ménisque concave prononcé, on tournerait légèrement le robinet inférieur *c*, il passerait alors quelques gouttes de liquide et la surface de l'eau en *e* deviendrait normale.

Oxygène. — L'absorption de l'anhydride carbonique et la lecture qui la suit étant effectuées, on tourne le robinet à trois voies dans la position 2; on aspire le liquide de la burette comme il a été dit, et on le remplace moitié par une dissolution de potasse, moitié par une dissolution d'acide pyrogallique.

On agite vivement la burette plusieurs fois en trois ou quatre minutes, on laisse écouler l'eau du réservoir en la renouvelant jusqu'à ce que la dissolution ne soit plus brune, on ferme le robinet *c*, on rétablit le niveau du réservoir, on fait la lecture.

Oxyde de carbone. — On aspire le liquide de la burette; il est essentiel qu'il ne contienne plus de potasse; s'il y a doute, après aspiration, on laisse écouler l'eau du réservoir pour laver la burette. On introduit alors le chlorure de cuivre, le volume de la tasse environ, et on agite vivement; on ajoute une seconde fois du réactif et on agite. La burette remise en place, on verse de l'acide chlorhydrique dans le réservoir, 1/5 environ, on aspire le liquide par la partie inférieure et on laisse couler dans la burette l'eau chlorhydrique. Tout étant fermé, on jette le liquide du réservoir, on le remplace par de l'eau pure; on aspire le liquide de la burette, on le remplace par de l'eau pure; on aspire une dernière fois et on introduit un peu de dissolution de potasse pour saturer la vapeur d'acide chlorhydrique; on laisse écouler l'eau du réservoir et on fait la lecture, on a ainsi CO. Trois traitements par le chlorure de cuivre suffisent pour absorber 30 p. 100 d'oxyde de carbone.

Hydrogène. — On aspire le liquide de la burette, on lave à l'eau pure et on laisse écouler quelque temps le liquide pour qu'il n'y ait plus de potasse.

Le procédé consiste à brûler l'hydrogène par l'oxygène de

l'air; pour un volume V d'hydrogène, on introduira dans la burette 3/4 V d'oxygène ou environ 15/4 V d'air. L'air est introduit comme suit : on tourne le robinet à trois voies dans la position 2, on enlève le bout de caoutchouc qui garnit la pointe *f*, on ouvre vivement le robinet inférieur *c* et on tourne le robinet à trois voies dans la position 3; l'air se trouve ainsi aspiré dans la burette; quand on a à peu près le volume d'air voulu, on tourne vivement le robinet à trois voies dans la position 2, on remet le caoutchouc, on ferme *c*, on égalise la pression par le réservoir. Le volume finalement observé correspond au volume primitif du gaz, augmenté du volume d'air introduit.

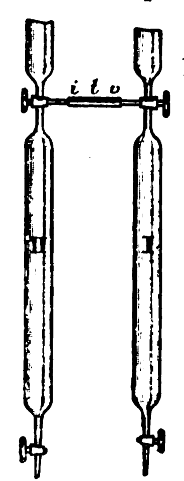
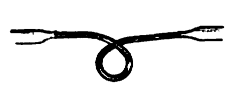


Fig. 333.

Désignons par V le volume primitif d'hydrogène et d'azote et par V′ le volume final observé. La différence V′ — V représente le volume d'air ajouté.

Le robinet à trois voies étant dans la position 2, on place à côté de la burette une autre burette semblable II (fig. 333). L'extrémité du robinet à trois voies de II porte un bout de caoutchouc *i*, auquel on adapte le tube rétréci *t* contenant le fil de palladium, dont il est question page 927. Ce tube en verre de Bohême fin, infusible, est entouré dans sa partie la plus étroite, qui contient le fil de palladium, par une fine toile métallique en cuivre. (Il est préférable d'employer, à la place du tube de verre très fragile, un tube capillaire en platine recourbé, à l'extrémité duquel on adapte au moyen d'un ajutage deux tubes de verre mastiqués sur le platine) (fig. 334).


Fig. 334.

On enlève le caoutchouc muni d'un bout d'agitateur, qui garnit la pointe du robinet à trois voies de I, et on introduit rapidement cette pointe dans le caoutchouc *v*. Les deux robinets à trois voies sont alors dans la position indiquée par la figure 335.

On ouvre le robinet inférieur de la burette II et on la remplit d'eau, tandis que l'air chassé passe par le tube capillaire et s'échappe dans le réservoir de la burette I.

Quand l'eau remplit tous les espaces, on ferme le robinet inférieur de II et l'on fait tourner le robinet à trois voies de I dans son caoutchouc, de manière qu'il occupe la position 3. Les deux burettes communiquent alors ensemble comme il est indiqué ci-contre fig. 336.

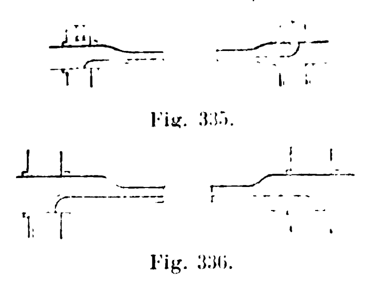


Fig. 335.

Fig. 336.

On ouvre avec précaution le robinet inférieur de la burette II, ce qui a pour effet de laisser s'écouler quelques gouttes d'eau, tandis que le gaz de I monte dans les tubes fins : on arrête l'aspiration, quand le gaz a pénétré dans le tube au fil de palladium à peu près à la jonction du caoutchouc et du tube.

Le tuyau de caoutchouc du flacon K est alors introduit à la pointe inférieure de la burette I. Avec un bec Bunsen, on chauffe doucement la toile de cuivre qui entoure le tube rétréci pour vaporiser l'eau qui se trouve à l'extérieur et pour dessécher le tube à l'intérieur ; on chauffe ensuite plus fortement au rouge sombre, on ouvre le robinet inférieur de la burette II, puis avec beaucoup de précaution le robinet inférieur de I. La pression d'eau dans la burette I chasse le gaz qui pénètre lentement dans II en passant sur le fil de palladium rougi, où l'hydrogène se brûle tandis qu'un certain volume d'eau s'écoule de la burette II.

On devra fermer brusquement le robinet inférieur de I, lorsque l'eau sera prête à pénétrer dans le tube rétréci ; si l'on tardait trop, le tube chaud pourrait casser au contact de l'eau froide et l'opération serait manquée.

On met le caoutchouc du flacon K sous la burette II, puis on ouvre de nouveau avec précaution les robinets inférieurs des deux burettes. Le gaz revient alors dans la burette I : lorsqu'il y est complètement passé, on ferme les deux robinets

inférieurs; on tourne le robinet à trois voies de I dans la position 2, on sépare les deux burettes, on replace en f le tube de caoutchouc et l'agitateur, on tourne le robinet à trois voies dans la position 1, et l'on rétablit le niveau normal de l'eau dans le réservoir. Il ne reste plus qu'à faire la lecture. Soit V'' le volume observé

$V' - V''$ représente la contraction.

Comme 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène pour former de l'eau, si l'on désigne par x le volume d'hydrogène, on a

$$x + \frac{x}{2} = \text{contraction};$$

ou

$$\frac{3x}{2} = V' - V'' \quad \text{et} \quad x = \frac{2}{3}(V' - V'').$$

Analyse du gaz d'éclairage épuré.

Précautions. — Comme il est nécessaire d'apprécier dans le gaz d'éclairage des composés gazeux dont la proportion n'excède pas 1 p. 100, il est indispensable d'opérer avec de très grandes précautions.

On évitera tout d'abord, la prise d'essai étant faite, de laisser couler de l'eau dans la burette, l'anhydride carbonique et surtout la benzine étant facilement absorbés par l'eau; aussi convient-il de n'employer les aspirateurs que dans le cas d'absolue nécessité.

Une autre précaution à prendre est d'attendre deux minutes avant chaque lecture, pour que le liquide s'écoule bien des parois de la burette et que le gaz reprenne la température ambiante.

Éthylène et ses homologues. — La burette contenant environ 100 centimètres cubes de gaz, on aspire et on introduit de l'eau de brome en observant les précautions signalées pour la potasse, page 931, on agite, on ouvre le robinet infé

rieur, il y a pression, et du liquide s'écoule ; on ferme ce robinet, on ouvre le supérieur, de l'eau pénètre dans la burette, puis on ouvre le robinet inférieur pour chasser l'eau de brome qui se trouve remplacée par de l'eau ordinaire venant du reservoir ; lorsque la coloration est à peu près disparue, on place le robinet à trois voies dans la position 2, on aspire par le robinet *c*, puis on fait pénétrer dans la burette un peu de la dissolution de potasse ; on agite après fermeture des robinets, les vapeurs de brome et l'anhydride carbonique sont absorbés ; on fait écouler de l'eau du réservoir, on rétablit le niveau dans ce dernier ; on fait la lecture.

On détermine ainsi, en une seule fois, le volume total de la benzine, des carbures éthyléniques et de l'anhydride carbonique, en déduisant l'anhydride carbonique, on aura par différence la benzine et les carbures éthyléniques.

Oxygène; Oxyde de carbone. — L'oxygène et l'oxyde de carbone sont déterminés par le procédé décrit à propos du mélange gazeux des générateurs (page 932).

Hydrogène. — Il est fort difficile de séparer l'hydrogène du gaz des marais; le résidu, que l'on obtient par combustion, se compose d'anhydride carbonique, dont une certaine quantité se dissout au contact de l'eau dans les différentes manipulations ; de plus on ne réussit pas à brûler le formène sur le fil de palladium chauffé, à moins de le porter au blanc au moyen d'un bec Bunsen.

Jusqu'à présent, le meilleur moyen de déterminer l'hydrogène en présence du formène consiste à brûler les deux gaz dans l'eudiomètre de Regnault sur le mercure. On peut également employer le réactif de Peligot obtenu en fondant au rouge vif, dans un creuset, un mélange pulvérulent à poids égaux d'oxyde de cuivre et de litharge. La masse liquide est coulée sur plaque, puis concassée après solidification.

L'opération comprend alors trois phases :

1° Mesurage dans une éprouvette graduée et transvase-

ment dans une cloche courbe d'un certain volume du gaz résidu ;

2° Absorption de l'hydrogène ;

3° Mesurage du résidu de formène et d'azote.

1° La burette est placée dans une cuve d'eau suffisamment profonde pour qu'elle puisse y plonger entièrement. Le robinet *c* (voir page 925) ayant été ouvert sous l'eau, on dispose au-dessus de la pointe *f* du robinet *b* une éprouvette graduée remplie d'eau et, tournant le robinet *b* dans la position 3, on recueille dans l'éprouvette 25 centimètres cubes environ du mélange gazeux confiné dans la burette.

On place alors cinq ou six fragments de réactif Peligot dans l'ampoule ménagée au fond de la cloche courbe où doit se faire la combustion de l'hydrogène. La cloche est ensuite remplie d'eau et renversée sur la cuve à côté de l'éprouvette graduée. En s'aidant d'un petit entonnoir, on transvase facilement le gaz de l'éprouvette dans la cloche, que l'on ferme alors avec le pouce et que l'on porte sur la cuve à mercure. En inclinant l'appareil, il est possible de remplacer par du mercure la plus grande partie de l'eau qui s'y trouve contenue. Le tout est porté dans un verre à pied contenant du mercure.

2° On coiffe la cloche d'un dé en toile métallique, et, chauffant avec précaution, on vaporise peu à peu l'eau qui mouille les fragments de réactif. Ce résultat étant obtenu, on chauffe très modérément pendant vingt minutes. Le réactif réduit, par l'hydrogène, prend la coloration rouge du cuivre métallique. Le formène ne subit pas la moindre décomposition.

3° Après refroidissement, la cloche fermée avec le pouce est transportée dans un verre plein d'eau, où l'on recueille le mercure. Enfin, par une manœuvre inverse de celle décrite dans la première phase de l'opération, on fait repasser le résidu gazeux dans l'éprouvette graduée et on lit le nouveau volume en se plaçant dans les conditions de pression et de température qui ont présidé à la première lecture.

ANHYDRIDE CARBONIQUE. — On dose l'anhydride carbonique en faisant passer un volume déterminé de gaz bulle à bulle dans une dissolution de potasse, puis transformant par le chlorure de baryum le carbonate de potassium en carbonate de baryum, que l'on pèse.

Appareils et méthodes de Hempel.

W. Hempel a conseillé, en 1880 (1), quelques nouvelles formes d'appareils permettant d'atteindre, en opérant en présence de l'eau, une précision presque aussi grande que celle que l'on obtiendrait avec des appareils à mercure. Ils consistent en : 1° une burette à gaz, reliée à un tube de niveau et servant d'appareil mesureur ; 2° des pipettes à gaz utilisées comme appareils d'absorption, dans les mêmes conditions que la pipette Doyère et un petit appareil à hydrogène, obtenu par une légère modification d'une pipette à absorption ; 3° des pipettes à explosion pour les combustions eudiométriques ; 4° enfin un tube contenant de l'éponge de palladium pour le dosage de l'hydrogène.

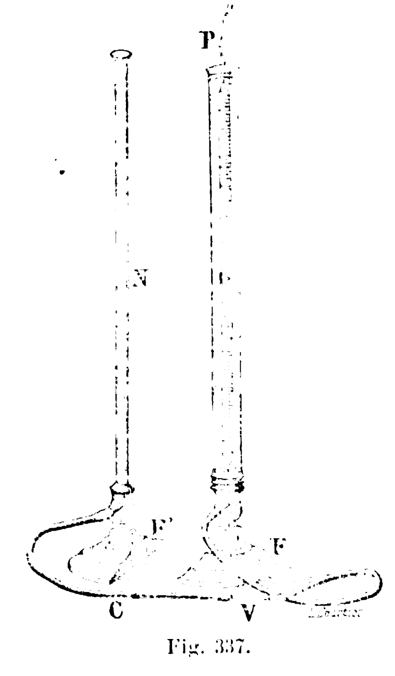


Fig. 337.

1° *Burette à gaz.* — La burette ne sert que de mesureur, elle possède une capacité de 100 centimètres cubes depuis le 0 placé au bas jusqu'à la partie capillaire terminant l'extrémité supérieure. Elle est maintenue verticalement par un petit socle de fonte F traversé par l'extrémité inférieure de la burette amincie et courbée à angle

(1) *Neue Methoden zur Analyse der Gaze* (Vieweg, 1880)

droit. Un socle semblable F' soutient un tube non gradué N, utilisé comme tube de niveau, que l'on met en relation avec B à l'aide du tube de caoutchouc C et du tube de verre V.

La burette est fermée à sa partie supérieure par un caoutchouc à pince P. Pour protéger son contenu contre les variations de température, Winkler conseille d'entourer le tube B d'un second tube plus large et de remplir d'eau l'espace compris entre les deux.

2° *Pipettes à gaz.* — La pipette simple à absorption, destinée à contenir les réactifs que l'air n'est pas susceptible d'altérer, consiste en deux boules *a* et *b* (fig. 338), fixées sur un support en bois et communiquant par un tube courbé *d*.

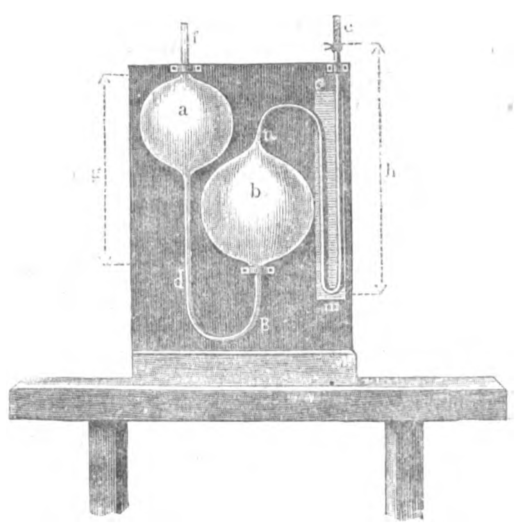


Fig. 338.

La boule *b* est terminée par un tube capillaire dépassant de quelques centimètres le support en bois; elle a une capacité de 150 centimètres cubes environ. La boule *a* est surmontée d'un tube droit *f*; elle a un volume de 100 centimètres cubes. On introduit le réactif par le tube *f* à l'aide d'un petit entonnoir, en aspirant l'air de *b* par le tube capillaire, de telle façon que ce dernier, la boule *b* et le tube *d* soient remplis complètement par le réactif, tandis que *a* reste vide.

La *pipette simple à tubulure* ne diffère de la précédente que par la forme cylindrique de *b*, portant de plus une tubulure placée à la partie inférieure, que l'on peut fermer par un petit bouchon de caoutchouc bien souple. Cette tubulure sert à l'introduction de réactifs solides ou liquides (phosphore et

eau). Hempel transforme cette pipette en un petit appareil à dégagement continu d'hydrogène, en plaçant dans la partie *b* un cylindre de zinc soutenu par une tige de verre traversant le bouchon et remplissant *a* d'acide sulfurique dilué, tandis que le tube capillaire est fermé par un caoutchouc à pince. En desserrant la pince, l'air enfermé en *b* s'écoule, l'acide sulfurique arrive au contact du zinc et le dégagement d'hydrogène se produit régulièrement ; lorsque l'appareil est bien purgé d'air, on serre la pince, et l'acide remonte en *a*, tandis que *b* se trouve plein d'hydrogène, que l'on utilise pour les combustions eudiométriques.

La *pipette composée* s'emploie pour les réactifs altérables à

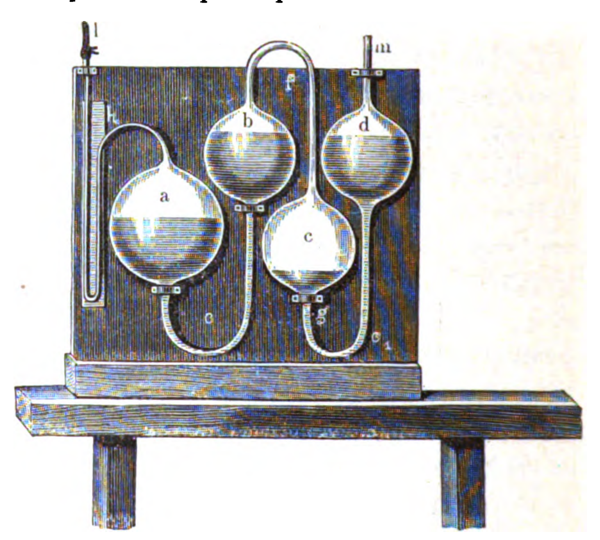


Fig. 339.

l'air (chlorure cuivreux, acide pyrogallique en solution alcaline, etc.). Les boules *a* et *b* (fig. 339) contiennent le réactif et servent à l'absorption, les boules *c* et *d*, qui y sont ajoutées, contiennent une certaine quantité d'eau formant fermeture hydraulique. Pour garnir ces pipettes, on verse tout d'abord par l'ouverture *m* une petite quantité d'eau, puis on introduit le réactif à l'aide d'un caoutchouc et d'un entonnoir par le tube capillaire *h* en aspirant en *m*. Quand la proportion de réactif

est suffisante, on ajoute de l'eau en *m* et l'on souffle, jusqu'à ce que la boule *a* et le tube *h* se trouvent remplis de réactif. On ferme alors *h* à l'aide d'un caoutchouc à pince.

Hempel conseille de saturer les divers réactifs, avant leur introduction, avec les gaz qui doivent rester comme résidu.

3° La *pipette à explosion* est formée de trois boules en verre épais (fig. 340) : *a* ayant environ 160 centimètres cubes, *b* 50 centimètres cubes et *c* 100 centimètres cubes ; deux électrodes en platine I peuvent être mises au contact des pôles d'une pile par les bornes *m* ; deux fils de platine sont soudés en *i* dans un tube *e* d'environ 1 centimètre de diamètre, surmontant la boule *c* et terminé en *f* par une partie capillaire fermée à l'aide d'un caoutchouc à pince *g*. La pipette contient dans la partie *P b d a* 160 centimètres cubes environ d'une solution de potasse à 5°/$_0$, que l'on élève jusqu'en *P* en soufflant par le caoutchouc *q*, tandis que l'on desserre la pince *h*. Si l'on serre *h* au moment où le niveau *P* se trouve

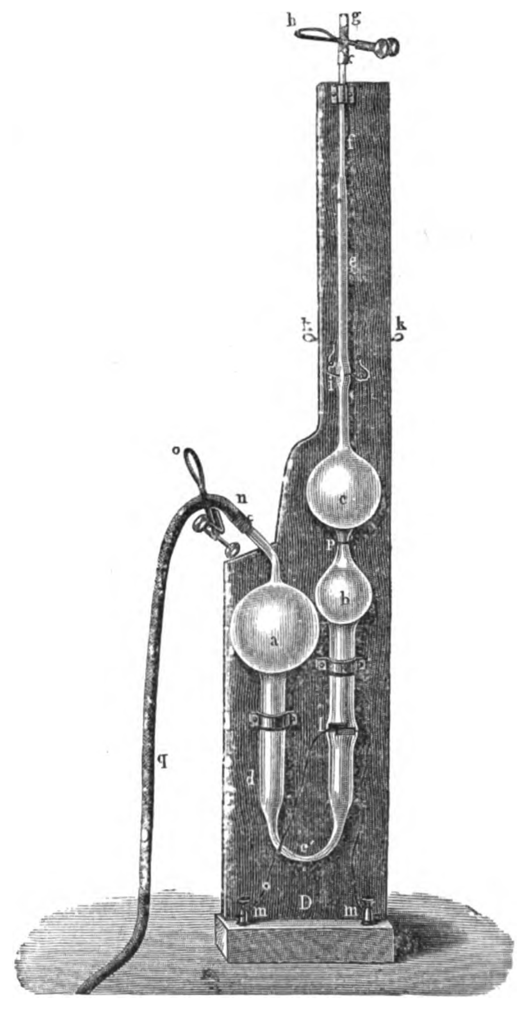


Fig. 340.

atteint, on enferme en *c* un volume d'air connu, sous la pression atmosphérique du moment. On peut alors, suivant les circonstances et les besoins, produire du mélange détonant en électrolysant la solution de potasse à l'aide des lames de platine I, introduire de l'hydrogène ou de l'oxygène par le caoutchouc *g*, et enfin faire pénétrer par le même chemin le résidu gazeux, que l'on veut étudier. On agite l'appareil pour bien mélanger les gaz, on aspire la solution de potasse jusqu'en *n*, on ferme *o* et on fait éclater l'étincelle en *i* ; lorsque la combustion est terminée, on agite de nouveau avec le réactif potassique et l'on fait passer le résidu sur le mesureur.

4° *Tube à mousse de palladium.* — Les propriétés absorbantes que possède le palladium pour l'hydrogène sont utilisées par Hempel en vue d'obtenir la séparation du formène et de l'hydrogène.

Dans ce but, le mélange gazeux est conduit dans un tube contenant de la mousse de palladium chauffée à 100°. Les propriétés absorbantes du palladium peuvent lui être rendues après épuisement, en dirigeant dans le tube un courant d'air. il se produit alors de la vapeur d'eau, avec dégagement de chaleur, et il ne reste plus qu'à calciner le métal dans une petite capsule de platine, de manière à provoquer une oxydation superficielle.

Manière d'opérer. — Pour effectuer une analyse on remplit la burette d'eau distillée, saturée du mélange gazeux que l'on veut étudier. Pour cela, on introduit l'eau par le tube de niveau en desserrant la pince du tube mesureur, et lorsque les deux tubes se trouvent remplis un peu plus qu'à moitié, on élève *a* jusqu'au complet remplissage de *b*, dont on ferme ensuite le caoutchouc à l'aide de la pince de Mohr. On relie alors ce caoutchouc avec le tuyau d'aspiration déjà rempli du gaz, on descend *a* et on ouvre la pince du tube *b* ; l'eau de celui-ci s'écoule alors dans le tube de niveau et se trouve remplacée par le gaz à étudier. Lorsqu'un peu plus de 100 centimètres cubes ont été ainsi introduits, on ferme la pince et l'on relève *a*, de façon à amener le niveau de l'eau à la

division O; on serre alors avec les doigts le tuyau de caoutchouc unissant les deux tubes et l'on desserre un instant la pince, pour équilibrer la force élastique du gaz enfermé avec

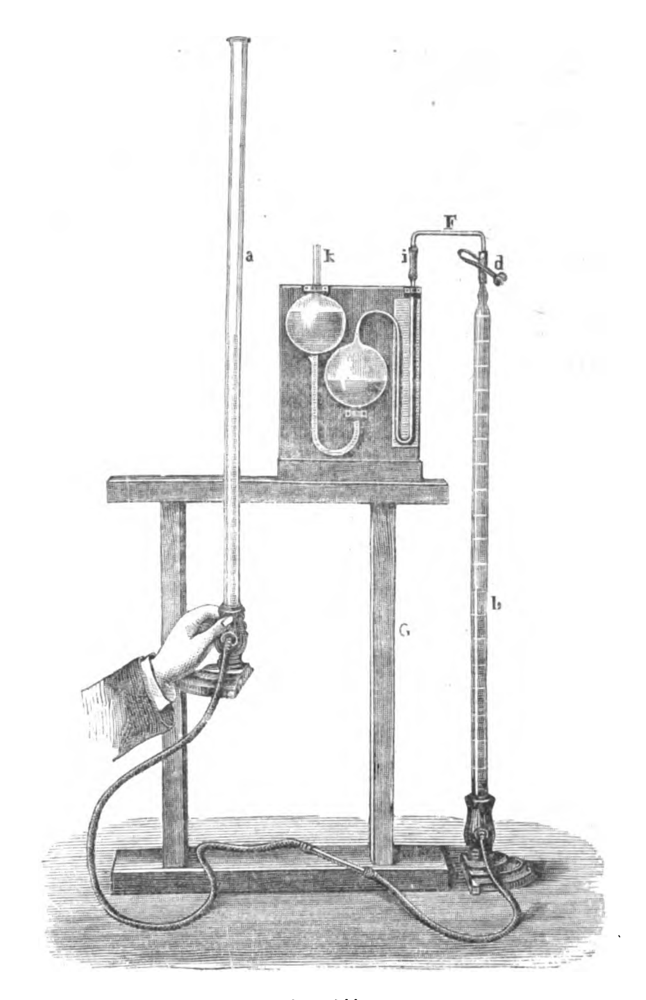


Fig. 341.

la pression atmosphérique du moment. On relie comme l'indique la figure, par l'intermédiaire du tube capillaire F, la burette *b* avec la pipette contenant le réactif, que l'on veut faire agir en premier lieu sur le mélange gazeux. Pour opérer

cette jonction, quelques précautions sont nécessaires : la pince *d* étant serrée, on introduira tout d'abord un peu d'eau dans la partie du caoutchouc laissée libre au-dessus d'elle, de telle sorte qu'en y ajoutant le tube F très capillaire, celui-ci se remplisse naturellement d'eau d'une façon complète ; d'autre part, le caoutchouc *i*, dont sont munies toutes les pipettes à réactif, sera également rempli d'eau, tandis que l'ouverture *k* restera fermée par un petit bouchon de caoutchouc, pour éviter le recul de réactif ; on peut également, en ce qui concerne la pipette, remplir de réactif son tube capillaire et le caoutchouc qui le surmonte, serrer ce dernier avec une pince de Mohr et introduire un peu d'eau dans la partie restée libre au-dessus de la pince; finalement on unit F à *i*. On élève le tube de niveau et l'on desserre les pinces *d* et *i* ; le gaz passe ainsi dans la pipette, chassant devant lui le réactif absorbeur. Lorsque tout a pénétré dans la pipette, on ferme les pinces, on sépare la pipette et on l'agite doucement pendant quelques minutes pour faciliter l'absorption. La pipette est de nouveau reliée au tube F ; on abaisse *a* et l'on ouvre les pinces avec précaution ; le résidu gazeux pénètre ainsi dans le tube mesureur, dont on doit fermer la pince au moment où le réactif tend à pénétrer dans la burette. On sépare alors le tube capillaire, on élève le tube *a*, de façon à égaliser le niveau dans les deux tubes, et l'on fait la lecture.

Une manœuvre identique effectuée avec d'autres pipettes permettra l'absorption d'une deuxième, d'une troisième partie du gaz, etc., et chaque contraction, exprimée en centimètres cubes, donnera le pourcentage en volume du gaz absorbé.

Les gaz absorbables ayant été éliminés, on effectuera la combustion eudiométrique, de la façon que nous avons plus haut décrite, dans la pipette spéciale destinée à cet usage.

La séparation de l'hydrogène pourra se faire à l'aide du palladium en interposant le tube en U contenant le métal et plongé dans un bain-marie à 100° à la place du tube capillaire F entre la burette et la pipette. On chasse le gaz à tra-

vers ce tube par une manipulation semblable à celle que nous avons mentionnée ci-dessus; après deux ou trois passages inverses, l'eau chaude du bain-marie est remplacée par de l'eau froide, on ramène le gaz dans la burette et on mesure le volume du résidu, en tenant compte de l'air introduit dans le mélange par le tube à palladium et dont le volume est connu une fois pour toutes.

Enfin, l'on peut faire usage du palladium asbeste pour l'étude eudiométrique du résidu inabsorbable par les réactifs, en employant un dispositif analogue à celui usité dans l'appareil d'Orsat modifié par Lunge (p. 917) ou dans la burette de Bunte (p. 933).

Le palladium asbeste s'obtient en dissolvant 1 gramme de palladium dans l'eau régale, évaporant à sec et reprenant par très peu d'eau; on ajoute quelques centimètres cubes de formiate de sodium en solution saturée, du carbonate de sodium jusqu'à réaction franchement alcaline, et finalement 1 gramme environ d'amiante en longs fils bien souples, qui doivent absorber complètement la solution. On laisse sécher à une douche chaleur, puis, après complète dessiccation, on lave sur un entonnoir avec de l'eau chaude; finalement on soumet à une dernière dessiccation.

Pour construire un tube à combustion, on prend un tube de verre de 15 centimètres de longueur, 1 millimètre de diamètre intérieur et 5 de diamètre extérieur, dans lequel on introduit un cordon de fils d'asbeste recouverts de palladium, humectés et tordus ensemble avec les doigts; pour faciliter cette introduction, on remplit le tube d'eau avec la pissette et, par de petites secousses, on amène l'asbeste au milieu du tube. Il ne reste plus qu'à faire sécher ce dernier à l'étuve, à courber les extrémités à angle droit sur environ 3c,5 et à en adoucir les bords en les fondant à la lampe.

La figure 342, extraite de l'ouvrage de Winkler, indique la disposition à prendre pour provoquer la combustion du mélange gazeux sous l'influence de la flamme F et du palladium contenu dans le tube E, tandis que ce mélange

passe de la burette A dans la pipette C, ou réciproquement, sous l'influence de la pression ou de l'aspiration que l'on peut exercer en A à l'aide du tube de niveau. Deux ou trois

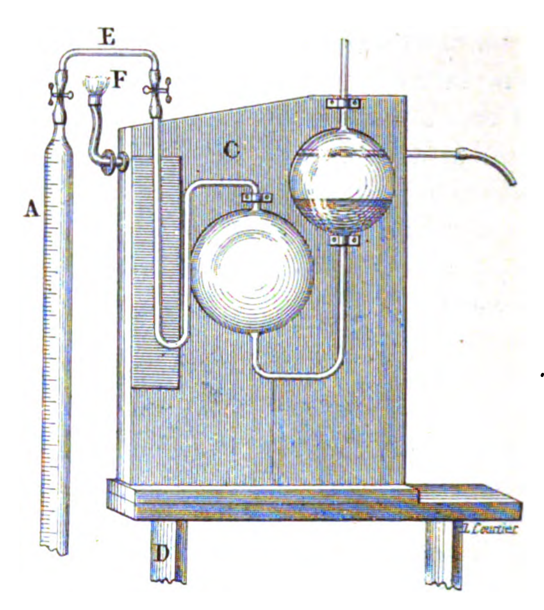
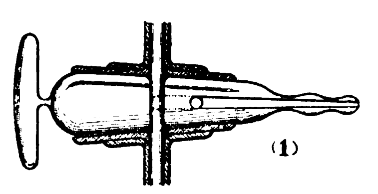


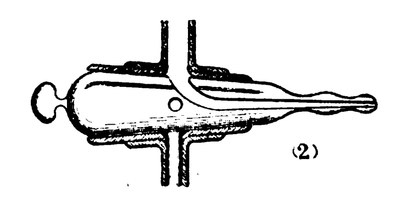
Fig. 312.

passages suffisent pour brûler l'hydrogène et l'oxyde de carbone à une température modérée; l'acétylène, l'éthylène et la benzine se brûlent plus difficilement, tandis que le formène peut résister à ce traitement.

Modification pour le cas des gaz solubles dans l'eau. — Lorsque l'on veut étudier des mélanges gazeux contenant un élément soluble dans l'eau, dont il importe de connaître la proportion, le tube mesureur subit une légère modification; on le ferme en haut par un robinet de verre ou une pince et en bas par un robinet à trois voies, susceptible de prendre l'une des positions 1, 2 ou 3. L'espace entre les deux robinets est divisé en cent parties égales, et chaque division en cinquièmes. La burette ayant été bien desséchée, par lavage à

l'alcool, puis à l'éther et courant d'air sec et vif, on fait communiquer l'un des robinets avec un aspirateur et l'autre avec la source du gaz à étudier; après quelques minutes d'aspiration, on peut considérer comme entièrement éliminé et remplacé par le gaz l'air primitivement contenu dans la burette. On ferme le robinet de l'aspirateur, puis le robinet d'arrivée du gaz. On détache la burette, on ouvre un instant le robinet supérieur de la burette pour égaliser la pression, puis on relie avec le tube de niveau que l'on remplit d'eau; tournant le robinet inférieur dans la position 3, on laisse écouler une certaine quantité d'eau, pour chasser l'air qui se trouverait dans le caoutchouc; enfin, donnant au robinet la position 1, on absorbe dans l'eau les gaz solubles et l'on continue l'opération, comme dans le cas de la burette de Hempel non modifiée.





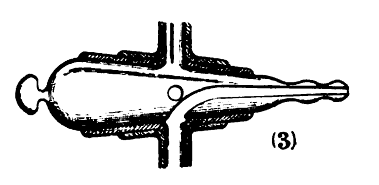


Fig. 343.

Exemple d'analyse. — Nous citerons comme exemple le dosage de l'anhydride carbonique, de l'éthylène, de l'oxygène, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène, du formène et de l'azote existant ensemble dans le gaz d'éclairage ou celui des gazogènes.

L'anhydride carbonique sera absorbé dans une pipette à potasse;

L'éthylène par l'eau de brome dans une pipette double;

L'oxygène par l'acide pyrogallique en solution alcaline;

L'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux acide;
L'hydrogène sera dosé à l'aide du palladium;
Le formène sera brûlé dans la pipette à combustion;
L'azote restera comme résidu final.

NITROMÈTRE ET VOLUMÈTRE DE LUNGE

L'appareil connu sous le nom de nitromètre de Lunge, présenté en 1877 pour servir à l'analyse des composés nitreux, se prête fort bien aux diverses manipulations que comporte l'emploi des burettes de Hempel et de Bunte.

Le nitromètre est formé, comme l'appareil de Hempel, d'un tube mesureur et d'un tube de niveau. A la partie supérieure du tube mesureur se trouve d'abord une portion élargie, servant d'entonnoir, surmontant un robinet de verre à trois voies, analogue à celui des burettes de Bunte et de Hempel. La graduation part de ce robinet et comprend 50 centimètres cubes divisés en dixièmes; on trouve finalement un petit espace non gradué et le tube se termine par une partie rétrécie qui s'engage dans un fort tuyau de caoutchouc aboutissant au tube de niveau.

Cet appareil peut rendre les mêmes services que la burette de Hempel; il suffira de fixer à l'ouverture latérale du robinet à trois voies les pipettes décrites pages 939, 940 et 941, et d'effectuer ensuite les diverses manœuvres dont nous avons indiqué le détail pages 943 et 944. Lunge conseille aussi l'emploi de pipettes de même forme, mais plus petites et remplies de mercure, comme celles de Doyère (1).

Ce dispositif permet alors d'effectuer les analyses avec une exactitude assez grande, même dans le cas de gaz plus ou moins solubles dans l'eau.

En 1894 (2), le docteur Lunge a décrit une nouvelle

(1) *Berichthe der deutschen chemischen Gesellsehaft*, vol. XIV, p. 21-92.
(2) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XI, p. 625.

modification de son nitromètre, qu'il présente sous le nom de *volumètre à gaz universel;* nous entrerons dans quelques détails au sujet des applications de l'appareil ainsi perfectionné.

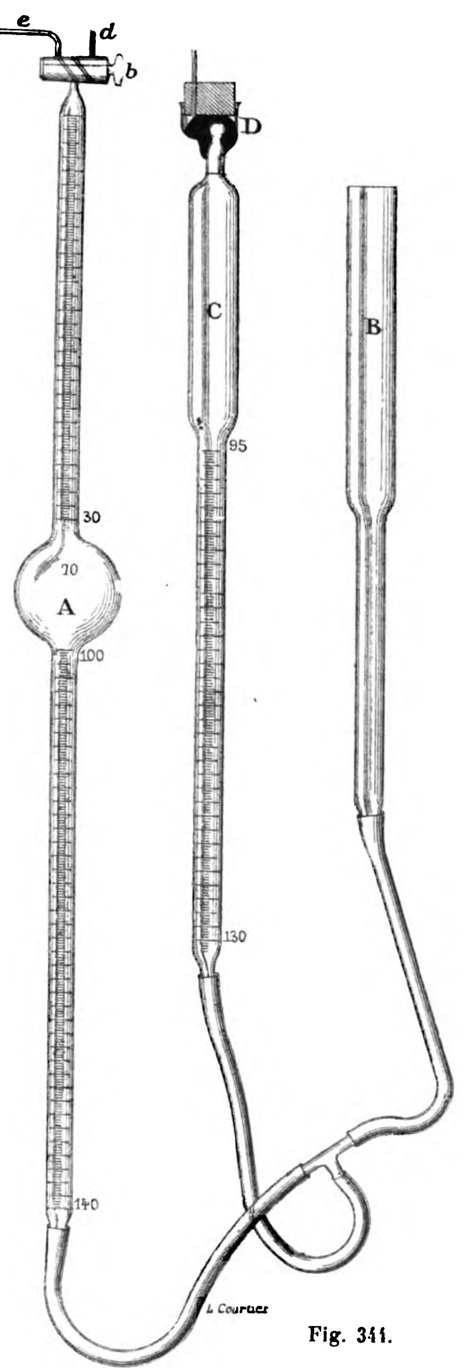


Fig. 341.

Le *volumètre* comprend :

1° Un tube mesureur A muni d'une boule de 70 centimètres cubes de capacité et divisé de part et d'autre de cette boule en dixièmes de centimètre cube. La partie inférieure comprend 40 centimètres cubes et la partie supérieure 30 centimètres cubes environ; cette dernière est terminée par un robinet *b* à double voie (percé obliquement) permettant d'établir la communication, soit avec *e*, soit avec *d*;

2° Un tube de niveau non gradué B;

3° Un troisième tube de forme spéciale, formé d'un manchon de verre épais, fermé par un bouchon de verre parfaitement rodé

et suiffé, muni d'une rainure verticale, que l'on peut mettre en regard d'une rainure analogue faite à la partie supérieure du col, de façon à établir la communication entre C et une coupe de verre D, que l'on remplit de mercure jusqu'à 1 centimètre du bord et que l'on ferme à l'aide d'un bouchon de caoutchouc, portant une ouverture munie d'un tube de verre. Le tube C, appelé tube de réduction, se termine à sa partie inférieure par une graduation en dixièmes de centimètres cubes entre 95 et 130 environ; son emploi évite les corrections dues aux changements de pression ou de température, en permettant de ramener chaque fois le gaz contenu dans le tube mesureur au volume qu'il occuperait à 0° et sous la pression de 760 millimètres. Les trois tubes A, B et C communiquent par leurs extrémités inférieures, à l'aide de tuyaux de caoutchouc à parois épaisses fixés aux trois branches d'un tube de verre en forme de T.

Voici comment le docteur Lunge décrit l'usage du tube de réduction :

« On observe une fois pour toutes le baromètre et le thermomètre dans la chambre même où se trouve l'appareil. On soustrait du nombre de millimètres indiqués par le baromètre 1 millimètre en dessous de 12°, 2 millimètres de 12 à 19° et 3 millimètres de 20 à 25°, comme correction de la dilatation de la colonne de mercure; il est aussi nécessaire de faire une correction pour la tension de la vapeur d'eau (celle-ci, pour les températures de 12 à 25°, est approximativement égale à t-2, t désignant la température observée en degrés centigrades). Puis on calcule quel est le volume d'air qui, dans les conditions de température et de pression observées, donnerait à 0° et 760 millimètres exactement 100 centimètres cubes. On se sert de la formule $V = \frac{100\ (273 + t)\ 760}{273\ (h - f)}$, où t désigne la température en degrés centigrades, h la hauteur barométrique observée, moins la correction, et f la tension de la vapeur d'eau.

« Supposons, par exemple, que la température soit

de 18°, la hauteur barométrique de 755 millimètres; alors $h = 755 - 2 = 753$ millimètres et $f = 16$.

$$V = \frac{100\,(273 + 18)\,760}{273\,(763 - 16)} = 109^{cc},9.$$

« Donc $109^{cc},9$ d'air à 18° et 753 millimètres, réduits à 0° et 760 millimètres occuperaient un volume de 100 centimètres cubes. »

On remplit maintenant les tubes A, B et C de mercure, de telle sorte que le niveau en C arrive exactement à $109^{cc},9$; on ferme alors hermétiquement le bouchon du tube C; pour ramener à l'état normal le gaz qui se trouve en A, il suffit d'élever B et de déplacer C, jusqu'à ce que le mercure soit au même niveau en A et en C et qu'il atteigne la division 100 dans ce dernier tube; il ne reste plus qu'à lire directement le volume gazeux en A, sans qu'il soit besoin d'effectuer aucune observation barométrique ou thermométrique.

Si l'on doit mesurer des gaz humides, on disposera au moyen d'une baguette de verre, avant l'introduction du mercure, une gouttelette d'eau contre la paroi de la partie élargie de C; on remplacera l'eau par l'acide sulfurique concentré, si l'on veut étudier un gaz sec.

Pour traduire directement en poids les volumes gazeux observés, on amène le mercure dans le tube de réduction à la division correspondant au poids du litre de gaz multiplié par 100. Ce sera : 129,4 pour l'air atmosphérique; 143 pour l'oxygène; 125,5 pour l'azote; 134,3 pour le bioxyde d'azote, etc.; chaque centimètre cube représente alors un milligramme. Parfois, comme pour l'anhydride carbonique, on ne peut atteindre la division nécessaire, soit 196,6; on établira alors un rapport simple permettant de tomber entre 95 et 140, soit dans le cas actuel $\frac{196,6}{2} = 98,3$ et chaque centimètre cube correspondra à 2 milligrammes.

Le volumètre de Lunge est employé principalement pour la détermination quantitative de divers composés existant

dans un mélange complexe et susceptibles de produire, suivant leur proportion, un dégagement gazeux plus ou moins abondant en présence de réactifs appropriés. Tels sont les composés oxygénés de l'azote, qui, agités avec de l'acide sulfurique en présence du mercure, abandonnent tout leur azote à l'état de bioxyde; le chlorure de chaux, le peroxyde de manganèse, le permanganate de potassium qui, en présence d'eau oxygénée, fournissent de l'oxygène; les sels ammoniacaux, l'urée, abandonnant leur azote, lorsqu'ils sont en contact d'hypobromite de sodium; les carbonates dégageant leur acide gazeux en présence d'un acide plus fixe; le carbone produisant également de l'anhydride carbonique par son oxydation à l'aide des acides chromique et sulfurique, etc... Ces diverses réactions sont produites dans des appareils spéciaux pour chacune d'elles, mis en communication avec le tube *e* du volumètre plein de mercure. La description de ces appareils trouvera mieux sa place, lorsque nous étudierons les méthodes de dosage applicables aux composés énumérés ci-dessus; qu'il nous suffise de dire que les divers gaz ainsi produits sont conduits dans le volumètre, pour y être mesurés en observant certaines précautions, variant suivant les cas, et pour être soumis ensuite à l'action des réactifs absorbants, destinés à leur étude qualitative ou à leur détermination quantitative exacte.

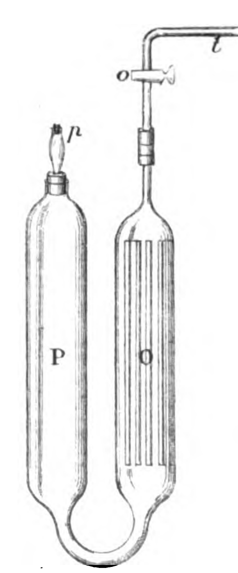


Fig. 345.

Nous avons déjà précisé dans quelles conditions se font les mesures de volume en utilisant le tube de réduction pour les rendre comparables.

Les éprouvettes destinées aux absorptions peuvent être analogues à celles de Hempel ou de Doyère; Lunge conseille l'emploi d'une troisième forme d'appareil à absorption que nous décrirons succinctement.

C'est un absorbeur analogue à ceux employés à poste fixe

dans l'appareil d'Orsat, constitué par un tube en U, dont l'une des branches O (fig. 345) contient de fins tubes de verre, destinés à multiplier les surfaces absorbantes, et l'autre P est destinée à contenir le réactif, lorsque le mélange gazeux passe du volumètre dans l'absorbeur par l'intermédiaire du tube coudé *t* et du robinet *o*. L'extrémité libre porte une petite ampoule *p*, qui contiendra de la chaux sodée, si le tube contient de la soude; à l'état de repos, le réactif s'élève dans le tube absorbeur jusqu'au robinet *o*; après avoir mis en relation avec le volumètre, on ouvre le robinet de verre et l'on chasse le gaz dans la branche O, tandis que le réactif s'élève en P; cette manœuvre est répétée plusieurs fois directement et inversement, jusqu'à l'absorption complète du gaz que l'on veut déterminer; le résidu est finalement apprécié en utilisant le tube de réduction.

Application du volumètre de Lunge au dosage du carbone dans le fer et l'acier. — Afin de donner dès à présent une idée de l'ensemble des opérations nécessitées par la détermination quantitative de l'un des produits énumérés ci-dessus, nous décrirons avec quelques détails le dosage du carbone dans les produits sidérurgiques.

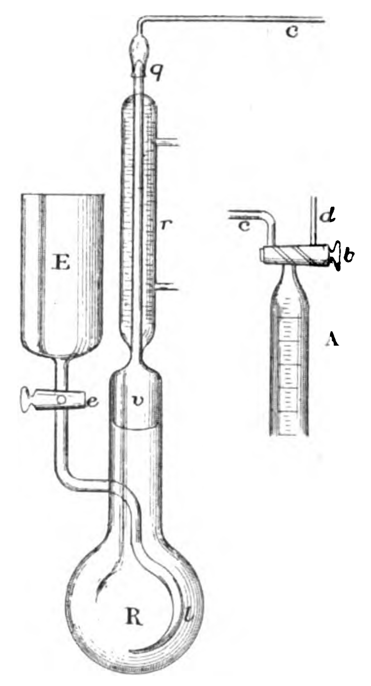


Fig. 346.

Après avoir pesé le fer à essayer, on le place dans le ballon R (fig. 346) avec l'un des sels de cuivre susceptibles de dissoudre le métal en respectant le carbone (sulfate ou chlorure double). Le ballon d'attaque possède une capacité de 200 centimètres cubes environ; un tube à robinet *t*, recourbé et portant un entonnoir E, est soudé au

col, dont l'ouverture est obturée par un bouchon de verre r, muni d'un tube à dégagement entouré d'un réfrigérant *r*. Un bouchon de verre rodé portant un tube capillaire *c* surmonte le tout.

Lorsque la dissolution du fer est terminée, on relie le tube *c* avec le mesureur A du volumètre, en ouvrant le robinet *b*, et l'on raréfie l'air contenu dans le ballon de la façon suivante : Le robinet *e* étant fermé et *b* ouvert, dans la position indiquée sur la figure, on abaisse les tubes B et C du volumètre, ce qui provoque le passage d'une certaine quantité d'air dans le tube A. On tourne ensuite de 180° le robinet *b*, pour établir la communication entre A et *d*, et l'on chasse l'air contenu en A, en élevant les tubes B et C. Cette opération est recommencée quatre à cinq fois, afin de raréfier suffisamment l'air contenu en R.

On introduit ensuite successivement par l'entonnoir E une solution d'acide chromique, puis de l'acide sulfurique, en ouvrant avec précaution le robinet *e*, et l'on amène le contenu du ballon à une douce ébullition, tout en refroidissant par un courant d'eau le tube à dégagement et en abaissant graduellement les tubes B et C du volumètre, de manière à conserver en R une légère dépression.

Lorsque le carbone est complètement oxydé, on fait pénétrer dans le ballon de l'eau oxygénée, qui, réagissant sur l'acide chromique, détermine le dégagement d'un volume d'oxygène (100 centimètres cubes environ) suffisant pour entraîner en A tout le gaz carbonique que le ballon d'attaque peut contenir.

On verse enfin par l'entonnoir de l'acide sulfurique étendu, de facon à remplir le ballon et le tube capillaire jusqu'au robinet *b*, que l'on ferme.

On mesure le volume occupé par le mélange d'oxygène et d'anhydride carbonique et l'on effectue l'absorption de ce dernier dans un tube à potasse. De la diminution de volume déterminée par une nouvelle mesure, on déduit la proportion de carbone contenu dans l'échantillon soumis à l'essai.

Appareil de Bonnier et Mangin.

Il est parfois utile de connaître la composition de certains mélanges gazeux, dont on ne possède qu'une faible quantité, quelques centimètres cubes à peine ; dans ce cas, l'emploi des divers appareils ci-dessus décrits devient très délicat et, malgré toutes les précautions que l'on s'efforce de prendre, on ne

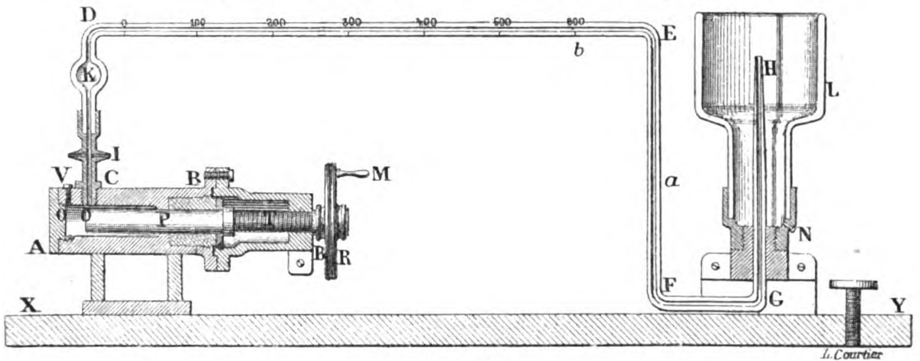


Fig. 347.

peut compter le plus souvent que sur une grossière approximation.

Tout récemment G. Bonnier et L. Mangin ont conseillé un dispositif donnant des résultats assez satisfaisants avec des

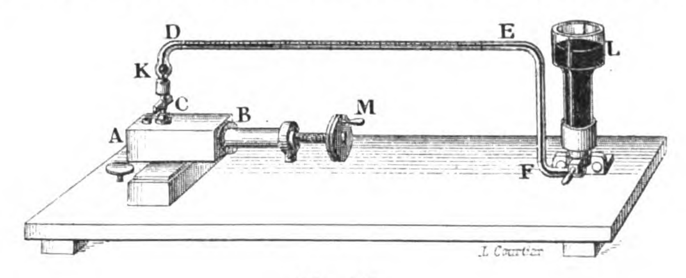


Fig. 348.

mélanges gazeux dont le volume ne dépasse pas un demi-centimètre cube.

L'appareil, construit par Golaz, se compose d'un corps de pompe en fonte A B, prolongé par un cylindre de même

métal BB′, muni en B′ d'un écrou livrant passage à la vis T. Cette vis se termine d'un côté par un piston plongeur P et de l'autre par une manivelle M, dont la manœuvre permet d'enfoncer plus ou moins le piston dans le corps de pompe.

En V se trouve un orifice, que l'on peut fermer hermétiquement à l'aide d'une vis. Enfin, un tube capillaire DEFGH, muni d'un renflement K, met en communication le corps de pompe avec une petite cuve à mercure L. L'ampoule K a environ 2 centimètres cubes de capacité ; le tube, dont la section intérieure est d'un millimètre au plus, comporte une portion horizontale DE de 60 centimètres de longueur environ, calibrée aussi parfaitement que possible et graduée en 600 parties d'égale capacité. L'extrémité effilée H est située un peu au-dessous du plan horizontal qui contient l'axe du tube DE. La cuvette à mercure est en verre ; elle est mastiquée à sa base dans une garniture en fonte et porte un petit canal fermé par un bouchon conique N. Le tout est placé sur une table en bois XY munie d'une vis calante.

Opération. — On commence tout d'abord par remplir l'appareil de mercure et par nettoyer le tube ; pour cela, on sort le piston plongeur, autant que le permet la vis T, et l'on introduit par l'ouverture V du mercure pur et sec, en soulevant légèrement la planchette du côté X. Quand le corps de pompe est plein, on ferme V et l'on dispose l'appareil horizontalement, puis on verse du mercure dans la cuvette L jusqu'au niveau du tube DE. En manœuvrant la manivelle M, on enfonce le piston P de façon à remplir complètement de mercure le tube KDEFGH.



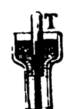


Fig. 349.

On place ensuite au-dessus de H une éprouvette renversée T contenant de l'acide chlorhydrique (fig. 349), que l'on fait pénétrer jusqu'en D, en retirant le piston plongeur. Une manœuvre inverse, effectuée lentement, permet l'expulsion de l'acide, que l'on remplace par de l'eau distillée, finalement rejetée comme l'acide. Il ne reste plus qu'à dessécher le tube capillaire ; dans

ce but, on dispose sur la cuve L une petite éprouvette renversée pleine d'air, à laquelle on imprime quelques rapides oscillations verticales, de façon à découvrir, puis à immerger alternativement l'extrémité H, tandis que, de la main restée libre, on retire le piston P à droite. Des index d'air et de mercure pénètrent ainsi successivement dans le tube ; lorsque le premier index d'air arrive en D, on enfonce lentement le piston, de façon à tout expulser et l'on essuie avec du papier à filtre la surface du mercure dans la cuve L.

L'appareil est prêt pour l'analyse, supposons qu'il s'agisse d'un mélange d'anhydride carbonique, d'oxygène et d'azote ; il a a été introduit dans une petite éprouvette que l'on a renversée sur la cuve L et que l'on a ensuite enfoncée, jusqu'à ce que l'extrémité H du tube capillaire soit au contact du mélange gazeux. On tire le piston P, de façon à faire pénétrer le gaz jusqu'en *a* ; on enlève l'éprouvette et, continuant de retirer le piston, on amène la colonne de gaz dans la portion graduée DE, où l'on apprécie son volume.

On reporte la colonne gazeuse dans la partie *b*E*a*F et on dispose, comme précédemment, sur la cuve une petite éprouvette à potasse. En manœuvrant de nouveau le piston plongeur, on fait pénétrer jusqu'en *b* une certaine quantité de potasse, que l'on rejette finalement; pendant ce temps, la colonne gazeuse, qui était venue jusqu'en K, revient en *b*F, où elle trouve une quantité de potasse suffisante pour l'absoption de l'anhydride carbonique.

La colonne gazeuse, ramenée en DF, est mesurée de nouveau; sa diminution de volume correspond à l'anhydride carbonique primitivement contenu dans le mélange.

L'oxygène est ensuite absorbé, en opérant d'une façon identique avec une éprouvette à pyrogallate. On rejette le nouveau réactif comme le précédent, on essuie le mercure de la cuvette et on lit le volume du résidu, qui correspond à celui de l'azote inabsorbé.

L'analyse une fois terminée, on lave et on dessèche le tube capillaire, en employant successivement l'acide chlorhydrique, l'eau et l'air.

Cette méthode peut être utilisée avec avantage pour l'étude des gaz émis par les plantes, de ceux contenus dans les lacunes des végétaux, des mélanges s'échappant des eaux minérales ou provenant des fermentations. Elle est simple et expéditive; car on peut réaliser une analyse complète en un quart d'heure environ, ce qui permet de négliger les corrections rendues nécessaires par les variations de température ou de pression, qui ne peuvent être importantes en un si court espace de temps. D'autre part, le gaz soumis aux essais étant toujours saturé de vapeur d'eau, l'on n'a pas à tenir compte de son état hygrométrique.

---

§ 49.

APPAREILS POUR LE DOSAGE DU GRISOU

DANS L'AIR

La détermination exacte des gaz combustibles, que l'air des mines contient en proportion plus ou moins sensible, présente un tel intérêt et a provoqué la création de méthodes si particulières, qu'il nous paraît utile de grouper les principaux procédés préconisés jusqu'à ce jour par divers expérimentateurs pour en effectuer le dosage.

Combustion du méthane au moyen de l'air et de l'oxyde de cuivre.

L'air contenant le carbure est contenu dans un réservoir A de capacité connue (fig. 350), d'où il peut être expulsé et rem-

placé par de l'eau. En sortant de A, il peut être, au besoin, mêlé à de l'air ordinaire ou à de l'oxygène venant d'un autre gazomètre; mais cette disposition est inutile, lorsque la proportion de méthane est faible.

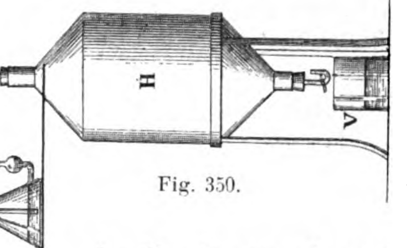


Fig. 350.

Le mélange gazeux passe ensuite dans un flacon absorbeur C contenant une solution concentrée de potasse (d=1,26), puis dans un tube desséchant à ponce sulfurique D. Il parcourt ensuite le tube à combustion en verre de Bohême de 35 centimètres de longueur environ, chauffé au rouge sur une petite grille à analyse organique; ce tube contient un mélange de tournure de cuivre oxydée et de petits grains d'oxyde de cuivre. Finalement l'anhydride carbonique résultant de la combustion est absorbé par une solution de baryte titrée, contenue en F, dont on détermine l'affaiblissement du titre après l'opération à l'aide d'une solution oxalique normale. Le tube G sert de témoin; il contient une certaine quantité d'eau de baryte, qui ne doit pas se troubler pendant l'opération. Enfin, en H se trouve un aspirateur muni d'un manomètre à mercure I; l'eau qui s'en écoule est mesurée en V.

Si la solution de baryte employée contient, par litre, $14^{gr}0835$ d'hydrate de

baryte cristallisé $Ba(OH)^2+8H^2O$, la saturation n'est complète que lorsqu'elle a absorbé une quantité d'anhydride carbonique correspondant à 1 centimètre cube de méthane pour chaque centimètre cube de solution barytique; la solution titrée d'acide oxalique devra contenir, par litre, 5gr6314 d'acide cristallisé $C^2O^4H^2+2H^2O$.

Combustion du méthane au contact d'un fil métallique incandescent.

Nous avons décrit (p. 897) l'appareil proposé par Coquillion, il y a une vingtaine d'années, dans lequel la combustion du grisou est obtenue par un fil de palladium rendu incandescent à l'aide d'un courant électrique (1).

L'approximation que cet appareil permet d'atteindre ne dépasse guère 1 p. 100; car les causes d'erreur y sont assez nombreuses. Elles résultent : 1° de ce que toutes les manipulations se font sur l'eau, qui dissout partiellement les gaz du mélange; 2° de l'incertitude des mesures de volumes par suite de l'absence d'un manchon d'eau protecteur destiné à maintenir à peu près constante la température du tube mesureur; 3° de la difficulté d'obtenir une combustion complète, soit à cause du passage trop rapide du gaz au contact du fil métallique, soit par suite de la fusion trop facile du palladium, qui ne permet pas d'obtenir une température suffisante.

Schondorff, directeur du laboratoire des recherches de la Commission prussienne de grisou, a perfectionné l'appareil Coquillion et, tout en s'appuyant sur le même principe, a conseillé un dispositif susceptible de fournir des résultats d'une plus grande exactitude, mais malheureusement trop délicat, avec ses robinets de verre et ses nombreux raccords, pour être employé en dehors du laboratoire.

Plus récemment encore (*Comptes rendus*, 9 décembre 1895), Coquillion a présenté une nouvelle modification de son appareil obtenue par l'adjonction : 1° d'une cloche renversée,

(1) *Comptes rendus*, t. LXXXIII et LXXXIV.

engagée dans une éprouvette à pied remplie d'une dissolution de potasse ; 2° d'un manchon de verre plein d'eau entourant le mesureur, ainsi que le brûleur. Le tube a la forme d'une éprouvette à gaz d'une capacité de 200 centimètres cubes environ. « Il porte un bouchon à trois trous, qui ferme l'extrémité ouverte ; par deux de ces trous s'engagent de petites tiges en cuivre munies de bornes, maintenant à l'intérieur du tube un fil de platine enroulé en spirale, qui sera porté à l'incandescence pour brûler le gaz ; les deux bornes extérieures servent à relier le système à la source électrique. Dans le troisième trou s'engage un tube gradué, dépassant quelque peu le niveau du bouchon en caoutchouc, afin de maintenir une petite nappe d'eau sur ce bouchon. Ce tube a 1 millimètre de diamètre environ et une longueur de 2 décimètres ; il est terminé en ampoule à sa base, pour permettre au gaz de se dilater librement. Chaque centimètre cube est divisé en 25 parties égales. Tout le système est immergé dans un grand bocal, où circule un courant d'eau froide. Quand on veut faire une expérience, on transvase sous l'eau le gaz dans l'éprouvette, on la bouche avec le tube à trois trous et on la transporte dans le bocal, en ayant soin de l'immerger jusqu'à un niveau déterminé ; on attend qu'il reste stationnaire. Pour 1 volume de gaz brûlé par 2 volumes d'oxygène, on obtient 2 volumes de vapeur d'eau, qui se condensent, et 1 volume d'anhydride carbonique, qui est absorbé par la potasse, de sorte qu'il suffit de prendre le tiers du volume disparu pour avoir la proportion de formène. »

L'auteur pense que le grisoumètre ainsi perfectionné permettra la détermination du formène à 1/1000 près, et il ajoute :

« Pour être sûr du résultat, la pression, et la température doivent rester invariables ; or, la pression ne varie guère pendant les quatre ou cinq minutes que dure une expérience ; quant à la température, si l'on dispose d'une circulation d'eau, on n'a pas de différence sensible pendant un temps si court. L'appareil est, du reste, lui-même un véritable thermomètre à

air, de sorte qu'on pourrait en avoir un tout semblable dans le bocal et qui servirait comme témoin; un thermomètre indiquant les dixièmes de degré pourra aussi servir de contrôle. Il est à noter que l'absorption de l'anhydride carbonique par les quelques points où le mélange gazeux est en contact avec l'eau n'est pas appréciable; que, de plus, l'eau étant treize fois environ moins dense que le mercure, il y a tout avantage à employer ce liquide. »

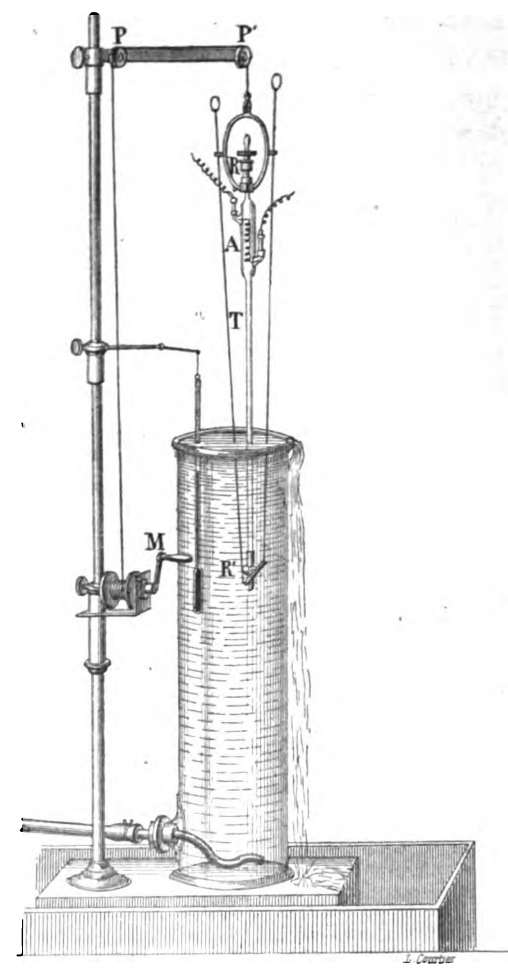


Fig. 351.

Gréhant a modifié le grisoumètre de Coquillion de la façon suivante (1) :

L'appareil se compose (fig. 351) d'une ampoule cylindrique A dont l'extrémité inférieure se continue par un tube vertical T présentant une longueur de 45 centimètres, et divisé en 86 parties d'égal volume. Deux tubes recourbés, traversés par un fil de platine roulé en spirale dans l'intérieur de l'appareil, sont soudés aux parois de l'ampoule. Un robinet

(1) *Encyclopédie des Aide-mémoire*, Léauté. — *Les Gaz du Sang*, Gauthier-Villars (1894).

pointeau R est mastiqué à la partie supérieure. L'extrémité inférieure du tube gradué porte un second robinet R', que l'on peut manœuvrer à l'aide de longues tiges de laiton terminées par des anneaux. Le grisoumètre est soutenu par une corde s'enroulant sur des poulies P et P' et sur un petit treuil mû par une manivelle M. Il peut être complètement immergé dans l'eau d'un bocal cylindrique de 85 centimètres de hauteur.

Les lectures se font sous pression, le grisoumètre étant complètement immergé depuis cinq minutes au moins, pour que les gaz aient exactement pris la température de l'eau, qui ne doit pas varier pendant la durée d'un essai.

Pour déterminer le volume de l'appareil, on le remplit d'eau en l'immergeant complètement et ouvrant les deux robinets. On le soulève ensuite à l'aide de la manivelle, on l'essuie avec du papier à filtrer, on ouvre le robinet pointeau, puis le robinet inférieur au-dessus d'une éprouvette graduée, dans laquelle on laisse écouler l'eau contenue dans l'ampoule et 2 ou 3 divisions ; on mesure ce volume, puis on fait écouler jusqu'à la 80e division environ et l'on fait une nouvelle lecture du volume écoulé ; la différence des volumes et celle des divisions permettent de calculer le volume d'une division et de passer facilement au volume de l'ampoule, qui égale le premier volume écoulé diminué de la valeur des deux ou trois premières divisions. Le jaugeage peut être aussi réalisé par la pesée de l'eau écoulée (Voir p. 778). Dans le grisoumètre de Gréhant, l'ampoule présente un volume de 30 centimètres cubes et chaque division un volume de $0^{cm^3},06$ environ.

Avant de l'utiliser pour les déterminations analytiques, on devra mesurer par des essais préalables les diminutions de volume que fournit l'instrument avec 1 centimètre cube des divers gaz combustibles : oxyde de carbone, hydrogène ou formène. On introduit pour cela par aspiration, dans le grisoumètre plein d'eau, une proportion déterminée du gaz combustible (environ 1^{cm^3}), mélangé à un excès d'air (environ 25^{cm^3}) et contenu dans une petite cloche à robinet C (fig. 352) réunie au grisoumètre par un tube de caoutchouc presque capillaire et

rempli d'eau. Lorsque le mélange gazeux est entièrement passé dans l'ampoule, on détache la cloche tubulée et l'on pince avec les doigts le tube de caoutchouc, de façon à laisser rentrer lentement une quantité d'air suffisante pour remplir l'ampoule et un nombre toujours à peu près constant de divisions du tube vertical. On visse le robinet supérieur et, laissant ouvert le robinet inférieur, on immerge le grisoumètre jusqu'à ce que le cercle du robinet pointeau soit au niveau de l'eau contenue dans le bocal. On fait à la loupe la lecture du volume occupé par le mélange gazeux, puis on porte le fil de platine 50 fois au rouge à l'aide d'un interrupteur, on mesure la réduction après cinq minutes d'attente, et l'on provoque encore l'incandescence alternative pour s'assurer qu'il ne se produit plus aucune contraction. La diminution de volume est rapportée au centimètre cube de gaz combustible introduit, par un simple calcul proportionnel. La sensibilité que possède l'instrument est très grande : car 1 centimètre cube de formène fournit une contraction pouvant atteindre 30 divisions environ, chiffre variant d'ailleurs légèrement avec les divers appareils dont le volume n'est pas absolument comparable. On peut, en résumé, obtenir un dosage exact pour les quantités de formène comprises entre un centième et un millième.

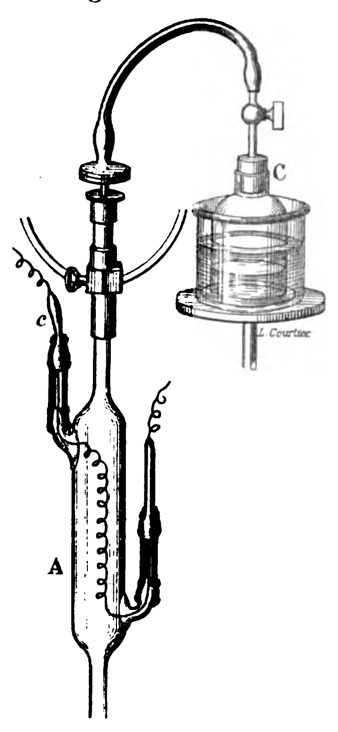


Fig. 352.

Dans un dernier perfectionnement proposé par Grehant (1), le grisoumètre est fixé à demeure dans la cuve à eau. Il com-

(1) *Génie civil*, t. XXXI, 1897, p. 197.

munique, par son robinet inférieur et par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc, avec un flacon de niveau permettant de ramener les gaz à la pression atmosphérique. On élimine ainsi la petite cause d'erreur due à la variation de pression résultant de la différence de niveau dans le tube gradué, avant et après la combustion.

Henri Le Chatelier a présenté, en 1893 (1), un grisoumètre d'une grande simplicité, permettant néanmoins d'obtenir des résultats d'une exactitude très satisfaisante. Cet appareil ne comporte qu'une seule capacité close (fig. 353) servant tout à la fois de mesureur et de brûleur, ce qui permet d'éviter tout transvasement de gaz et supprime par le fait robinets de verre et tubes de caoutchouc, qui sont autant de causes d'erreur par les fuites qu'ils occasionnent souvent.

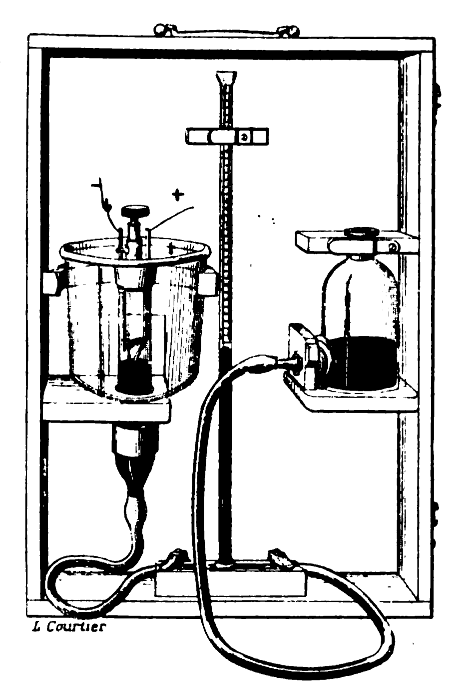


Fig. 353.

Les mesures de volumes sont remplacées par des mesures de pressions, effectuées à l'aide d'un petit manomètre à mercure; le volume occupé par le gaz reste constant et sa température est rendue uniforme par l'emploi d'une grande masse d'eau entourant l'appareil.

Le tube servant tout à la fois de mesureur et de brûleur a 2 centimètres de diamètre et 10 centimètres de hauteur. Il est rétréci à sa partie inférieure, pour recevoir un caoutchouc

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XXIX, page 308.

établissant la communication avec un petit flacon servant de réservoir à mercure, que l'on abaissera ou élèvera pour l'introduction ou l'expulsion du mélange gazeux. Ces opérations se font par l'intermédiaire d'un robinet pointeau, placé à la partie supérieure sur une garniture en ferronickel soigneusement mastiquée et traversée par deux conducteurs en platine, dont l'un isolé, reliés par une spirale de fil de platine, dont l'incandescence doit provoquer la combustion du formène. L'un des conducteurs se prolonge au-dessous de la spirale et se termine par une pointe, qui sert de repère pour obtenir exactement le même volume gazeux, après et avant combustion, en ramenant toujours le mercure au même niveau.

Le tube de caoutchouc réunissant le brûleur au réservoir est relié, d'autre part, par une jonction en T avec un tube vertical en verre servant de manomètre à air libre, pour déterminer la pression du mélange gazeux contenu dans l'appareil.

Pour faire une détermination, on ouvre le robinet, on fait affleurer le mercure à la pointe du conducteur et on lit la division h, marquée par le niveau du mercure dans le manomètre; on chasse alors l'air en élevant le réservoir et l'on établit la communication entre l'appareil et le récipient contenant l'air à analyser, à l'aide d'un caoutchouc court et étroit.

En abaissant le réservoir, on fait pénétrer le mélange gazeux dans l'appareil jusqu'à ce que le niveau du mercure se trouve à proximité de la pointe, sans se préoccuper de la faire exactement affleurer. On attend cinq minutes que l'équilibre de température s'établisse entre l'air introduit et la masse d'eau qui entoure le brûleur; puis, par une manœuvre appropriée du réservoir, on détermine l'affleurement exact du mercure à la pointe, en éclairant vivement la surface du mercure par l'ouverture ménagée dans le fond de la boîte contenant l'appareil. On note, à ce moment, la hauteur h' du manomètre, la température t de l'eau à 1/10 de degré près et la pression atmosphérique H du moment.

La combustion est alors provoquée par l'incandescence du

fil de platine. Celui-ci doit être porté à une température comprise entre 1.300 et 1.600°, ce que l'on constate par le fait que la spirale doit être assez brillante pour émettre des rayons lumineux, mais pas assez cependant pour que l'œil ébloui ne puisse distinguer les différentes spires. L'incandescence sera maintenue environ quinze secondes, puis interrompue pendant quelques secondes et reproduite de nouveau.

Après un repos de dix minutes pour laisser l'équilibre de température se rétablir, on note la température t' de l'eau et la hauteur h'' du mercure.

La proportion x de grisou renfermée dans 100 volumes du mélange initial, aura pour expression :

$$x = 1/2 \left(\frac{h' - h''}{H + h' - h''} - \frac{t - t'}{t + 273}\right) \frac{t + 273}{t' + 273}.$$

Pratiquement, on peut égaler à l'unité le rapport $\frac{t + 273}{t' + 273}$, car les températures t et t' ne diffèrent pas entre elles de 1°, ce qui provoquera une erreur relative inférieure au 1/300 de la proportion de grisou, quantité absolument négligeable. On prendra donc, pour établir la proportion x de grisou, l'expression :

$$x = 1/2 \left(\frac{h' - h''}{H + h' - h''} - \frac{t - t'}{t + 273}\right).$$

Dans bien des cas même, le second terme de la parenthèse sera négligeable ; en le supprimant, on compte 1 à 2 millièmes de grisou en moins, ce qui n'a pas d'importance pour les teneurs supérieures à 1 p. 100.

Cette méthode d'analyse n'est applicable qu'aux mélanges d'air et de grisou renfermant un excès d'oxygène suffisant pour la combustion complète, c'est-à-dire contenant moins de 10 p. 100 de grisou.

Analyse par les limites d'inflammabilité.

Ce procédé tout particulier d'analyse, proposé par Schaw, ingénieur américain, et rendu pratiquement réalisable par

H. Le Chatelier (1), est basé sur le phénomène connu que le mélange d'un gaz combustible et d'un gaz comburant n'est inflammable, dans des conditions déterminées, qu'à partir d'une certaine teneur en gaz combustible; au-dessous de cette limite, l'inflammabilité ne peut se produire d'une façon régulière.

Si, au lieu d'ajouter le gaz combustible à de l'air pur, jusqu'à l'obtention de l'inflammation régulière, on ajoute ce gaz à de l'air contenant déjà une petite quantité du combustible, il faudra en ajouter moins pour atteindre la limite d'inflammabilité; de la quantité de gaz ajoutée pour provoquer ce résultat on pourra conclure, par différence, celle qui existait dans l'air soumis à l'essai.

H. Le Chatelier a appliqué ce principe en employant un appareil d'une extrême simplicité, constitué par une éprouvette (fig. 354), dont la partie la plus large a 20 centimètres de longueur sur 4 centimètres de diamètre, rétrécie de moitié à son extrémité ouverte, pour qu'il soit possible de la fermer avec le pouce, et prolongée à l'autre extrémité par un tube gradué de 1 centimètre de diamètre et de 25 centimètres de longueur. Le volume total, jusqu'à un trait gravé près de l'orifice, est de 200 centimètres cubes; le tube gradué est divisé en millièmes du volume ainsi limité.

Fig. 354.

Pour effectuer l'analyse d'un air grisouteux, on remplit d'eau l'éprouvette, on la renverse sur une cuve profonde, et l'on y introduit du grisou pur jusqu'à la division 30 en égalisant les niveaux intérieur et extérieur, puis on achève de remplir l'éprouvette avec l'air que l'on veut étudier, jusqu'au trait inférieur.

« L'éprouvette est alors prise à pleine main par la partie

(1) *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XXIX, p. 293 (année 1893), et *Annales des Mines* (année 1891, 1er sem., p. 388).

inférieure, l'orifice étant maintenu bouché avec le pouce. On la retourne et on laisse la petite quantité d'eau emprisonnée remplir la partie étroite de l'éprouvette, on agite vivement en tous sens pendant quelques secondes, puis on remet l'éprouvette l'ouverture en bas; on se place dans un endroit sombre, on allume une allumette et, lorsque le soufre en est complètement brûlé, on retourne brusquement l'éprouvette de façon à la placer l'ouverture en haut; aussitôt l'eau arrivée dans la partie étroite, on écarte le pouce et l'on introduit franchement l'allumette par l'orifice découvert en évitant d'en laisser tomber dans l'intérieur aucune partie. Si le mélange est combustible, une flamme bleue descend jusqu'au bas de l'éprouvette; sinon, il ne se produit rien et l'on en tire une première conclusion : c'est que l'air essayé contient moins de 3 p. 100 de grisou, la limite d'inflammabilité étant 6 p. 100 dans ces conditions. »

On fera alors un nouvel essai en ajoutant 45 divisions de grisou, moyen terme entre 30 et 60. Si le mélange ainsi produit n'est pas encore combustible, on fera un nouvel essai avec 52 divisions de grisou, puis avec 56. Est-il combustible dans ce dernier cas, on fera un cinquième essai avec 54 divisions. Supposons qu'alors l'inflammation ne se produise pas, on en conclura que la teneur en grisou de l'air essayé se trouve comprise entre 0,40 et 0,60 p. 100 et la moyenne 0,50 p. 100 sera exacte à moins de 1/1000 près.

Il suffit donc, pour arriver au résultat, de cinq opérations avec une dépense d'air de 1 litre environ. Pour atténuer les causes d'erreur qu'entraînerait la présence d'une quantité sensible de gaz carbonique susceptible d'apporter des perturbations dans le rapport fixant la limite d'inflammabilité, il sera bon de s'en débarrasser, en recueillant l'air de la mine dans des bouteilles remplies d'eau de chaux.

Si l'on ne peut se procurer de formène pur, on emploiera celui qui se dégage des flaques d'eau formées sur le sol des galeries. On le débarrassera par l'eau de chaux de l'anhydride carbonique qu'il contient, et on déterminera la limite d'inflam-

mabilité du résidu constitué par un mélange de formène et d'azote. Pour cela, on fixera la quantité qu'il faut en ajouter à de l'air pur pour obtenir le mélange limite; soit N cette quantité. Supposons qu'il ait fallu n parties de ce grisou impur pour provoquer l'inflammabilité d'un air de mine. La teneur en grisou de cet air sera, sur 100 volumes :

$$x = 100 \frac{N - n}{100 - n} \cdot \frac{N}{6}.$$

On devra, à chaque série d'analyses, déterminer N pour éviter les causes d'erreur dues à l'introduction de petites quantités d'air dans les bouteilles où l'on conserve ce grisou.

Si l'air étudié contient plus de 6 p. 100 de grisou, la limite d'inflammabilité se trouve dépassée dès le début, et il devient nécessaire d'y mêler une certaine quantité d'air non grisouteux, pour abaisser la teneur jusqu'à la limite. On devra alors opérer comme suit :

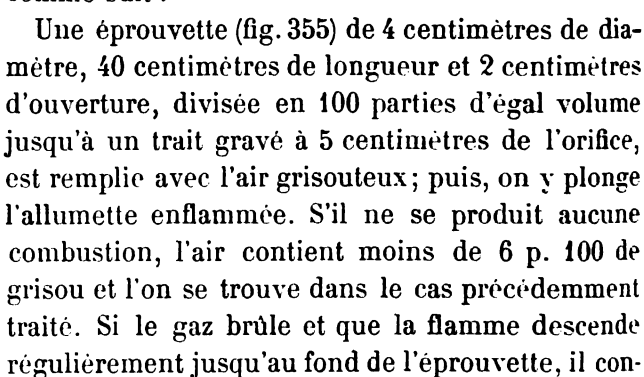


Fig. 355.

Une éprouvette (fig. 355) de 4 centimètres de diamètre, 40 centimètres de longueur et 2 centimètres d'ouverture, divisée en 100 parties d'égal volume jusqu'à un trait gravé à 5 centimètres de l'orifice, est remplie avec l'air grisouteux; puis, on y plonge l'allumette enflammée. S'il ne se produit aucune combustion, l'air contient moins de 6 p. 100 de grisou et l'on se trouve dans le cas précédemment traité. Si le gaz brûle et que la flamme descende régulièrement jusqu'au fond de l'éprouvette, il contient de 6 à 16 p. 100 de grisou; on fera un premier essai avec 30 p. 100 d'air et l'on continuera, en faisant la fourchette, comme il a été expliqué pour le mélange à excès d'air, jusqu'à la détermination du mélange limite. Si le gaz brûle à l'orifice de l'éprouvette, en produisant une flamme qui ne pénètre que lentement et irrégulièrement, la teneur en grisou est supérieure à 16 p. 100; le premier essai devra être tenté avec 75 p. 100 d'air non grisouteux, en continuant ensuite comme

ci-dessus. Le nombre d'essais à effectuer sera alors de **sept, en** vue de déterminer à 1 p. 100 près la proportion d'air pur nécessaire pour atteindre la limite; la teneur en grisou de l'air étudié sera donnée par la formule :

$$x = 100 \frac{6}{100 - n'},$$

n' étant le volume d'air qu'il faut ajouter pour obtenir le mélange limite.

En opérant ainsi, la précision décroît très rapidement avec la teneur en grisou, elle n'est que de 0,6 p. 100 pour une teneur de 16 p. 100 et l'incertitude atteint 6 p. 100, lorsque la proportion de grisou s'élève à 60 p. 100.

Il est donc préférable dans le cas de teneurs supérieures à 60 p. 100 d'employer la première éprouvette, en opérant comme il a été dit pour déterminer la limite d'inflammabilité du grisou impur et en mesurant l'air grisouteux dans la partie étroite. N étant le nombre des divisions d'air grisouteux, on calcule la proportion de grisou par la formule :

$$x = 100 \frac{6}{N},$$

l'approximation variera entre 0,1 et 0,3 pour une teneur en grisou comprise entre 60 et 100 p. 100.

Les mélanges tenant moins de 60 p. 100 de grisou ne pourront être étudiés dans la première éprouvette, dont la capacité de la partie graduée serait insuffisante.

Signalons enfin que, pour le cas où l'on ne pourrait se procurer de grisou même impur, les divers essais que nous venons d'énumérer pourraient être effectués à l'aide d'un gaz combustible quelconque (gaz d'éclairage par exemple), dont on déterminerait la limite propre d'inflammabilité M, avant chaque série d'opérations. Le volume de grisou x, contenu dans 100 volumes d'air de la mine, sera alors donné par la formule

$$x = 100 \frac{M - m}{100 - m} \cdot \frac{6}{M},$$

dans laquelle M représente le volume correspondant à la limite d'inflammabilité dans l'air pur et m la proportion employée pour amener à la limite d'inflammabilité l'air grisouteux étudié.

Lebreton a donné (1) une formule plus simple pour déterminer, par cette méthode, la quantité de formène contenue dans 1.000 parties de l'air grisouteux. Il a remplacé le coefficient $\frac{N}{M} \cdot \frac{1.000}{1.000 - m}$ par une constante égale à 0,8 et la proportion de grisou est simplement calculée à l'aide de l'équation $x = 0,8(M - m)$. Dès lors, si un gaz d'éclairage, dont la limite d'inflammabilité dans l'air pur M égale 8 centièmes, a pour nouvelle limite dans un air grisouteux $7^{cent},5$, on en conclura que la teneur en grisou de l'air essayé est $0^{cent},8(8 - 7,5)$, soit $0^{cent},4$.

Enfin, Lebreton fait remarquer que si l'on égale à 1 le coefficient $\frac{N}{M}\left(\frac{1.000}{1.000 - m}\right)$, la teneur en grisou sera donnée exactement par la différence $(M - m)$, et, pour cela, il suffit d'introduire un volume $(1.000 - m)$ d'air grisouteux égal à $1.000 . \frac{N}{M}$. Or, M, limite d'inflammabilité du gaz d'éclairage, peut varier entre $7^{cent},9$ et $8^{cent},3$, ce qui correspond à une variation de l'air grisouteux introduit entre les limites respectives 759 et $722^{mill},7$, suivant la limite d'inflammabilité du gaz servant aux essais; et, pour compléter à 1.000 le volume total, il devient indispensable d'introduire dans le mélange de gaz d'éclairage et d'air grisouteux une proportion d'air pur plus ou moins importante. Voici comment Lebreton facilite cette introduction :

Il divise le tube mesureur de l'éprouvette à grisou en 300 parties, dont chacune est égale au millième du volume total, et il marque sur ce tube une double graduation (fig. 356) :

(1) *Annales des Mines* (année 1894, 2e sem., p. 289).

à droite, la graduation en millièmes ; à gauche, les indications suivantes :

79 en face de		241
80	—	250
81	—	260
82	—	269
83	—	277

de telle sorte qu'entre les traits marqués 79, 80, 81, etc., et le trait 1.000, situé près de l'ouverture, les volumes sont respectivement 759, 750 ..... 723, représentant les proportions d'air grisouteux à employer, suivant que la limite d'inflammabilité du gaz d'éclairage est $7^{cent},9$, 8 .... $8^{cent},3$. Pour effectuer un essai, on commence par introduire le gaz d'éclairage, soit par exemple 75 divisions ; si le gaz ainsi introduit a pour limite 8 p. 100, on complète avec de l'air pur jusqu'au trait marqué 80 à gauche et avec l'air grisouteux à essayer jusqu'à 1.000 ; en admettant que ces proportions réalisent les conditions d'inflammabilité limite, on en conclut que la teneur en formène de l'air essayé est égale à $M - m$, c'est-à-dire dans le cas actuel $80 - 75 = 5$ millièmes. Ces diverses manipulations sont facilitées par l'emploi d'un dispositif spécial décrit par l'auteur, dans les *Annales des Mines*, auxquelles nous renvoyons le lecteur (9e série, t. VI, p. 295, année 1894).

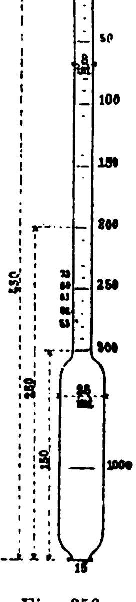


Fig. 356.

En vue de diminuer l'importance de la prise d'essai et de la réduire à 250 centimètres cubes au lieu de 1 litre exigé par l'appareil de Le Chatelier, Lebreton conseille l'emploi d'éprouvettes dont le volume égale seulement 50 centimètres cubes et dont le diamètre de la partie la plus large est de 25 millimètres.

Cette méthode d'analyse, très originale, très expéditive et suffisamment exacte, est surtout intéressante parce que, n'exigeant aucune initiative de la part de l'opérateur, auquel on

ne demande que de faire consciencieusement deux lectures de volume et de regarder si le mélange brûle ou non, elle peut être appliquée avec succès par un ouvrier soigneux et intelligent, même dépourvu de connaissances spéciales.

Rateau a cherché à en simplifier encore l'application par l'emploi d'une éprouvette graduée de manière que le niveau auquel on s'arrête pour le gaz auxiliaire marque une division exprimant la teneur en grisou, ce qui supprime absolument tout calcul de la part de l'opérateur (1).

Dans l'éprouvette qu'il a conseillée, le tube mesureur est tronconique, il porte des divisions de 0 à 60 en commençant par le bas (fig. 357). La partie évasée, au lieu d'avoir un trait unique limitant un volume total de gaz fixe pour toutes les expériences, possède également une graduation permettant de faire varier la proportion d'air introduit. La partie de cette graduation placée en M est utilisée, lorsque l'on emploie le gaz d'éclairage comme auxiliaire; celle qui est située plus bas sert dans le cas où l'on fait usage du formène.

Fig. 357.

Voici comment se conduit une opération :

La première détermination à faire est celle de la limite d'inflammabilité du gaz auxiliaire; pour l'effectuer on introduit ce gaz dans l'éprouvette jusqu'au trait marqué 0 sur le tube étroit, puis on y ajoute de l'air pur jusqu'à l'un des traits compris entre 84 et 78, si le gaz employé est du gaz d'éclairage, entre 60 et 66, si l'on fait usage de formène, et l'on vérifie après mélange s'il y a inflammation par une allumette. On détermine ainsi par plusieurs essais successifs le trait de la graduation M, auquel correspond le volume d'air constituant le mélange limite. Ce trait donne en millièmes la limite d'inflammabilité du gaz auxiliaire.

(1) *Annales des Mines*, année 1894, 2e sem., p. 501.

Dans la seconde opération, servant à fixer directement la teneur en grisou d'un air proposé, les divers essais, au lieu de se faire successivement sur des volumes différents du mélange, air pur et gaz auxiliaire, se feront sur un volume total d'air grisouteux et gaz auxiliaire absolument constant, volume limité par le trait de l'échelle inférieure correspondant au mélange limite déterminé dans la première opération. On introduit tout d'abord le gaz auxiliaire jusqu'au trait 5 de la graduation du tube étroit, puis on complète avec l'air grisouteux jusqu'au trait fixé dans la première opération; si le mélange ainsi formé n'est pas inflammable, la teneur en grisou de l'air essayé est inférieure à 5 millièmes et l'on recommence l'opération, en ajoutant un peu plus de gaz auxiliaire jusqu'à provoquer l'inflammabilité; si le mélange brûle, au contraire, on diminue progressivement dans des essais successifs la proportion de gaz combustible, tout en maintenant constant le volume total du mélange jusqu'à l'obtention de l'inflammabilité limite; le trait qui limite le volume de gaz auxiliaire ajouté pour obtenir ce résultat, fixe directement, par le chiffre qui lui correspond, la teneur en grisou de l'air essayé, sans qu'il soit besoin de faire aucun calcul.

Indicateurs du grisou.

En dehors des procédés d'analyse chimique, on utilise dans les mines, d'une façon courante, des appareils appelés *indicateurs* et permettant d'apprécier à tout moment et d'une façon continue la proportion de grisou contenue dans l'air des galeries.

Ils sont basés : soit sur les différences d'éclat que subit un fil de platine échauffé par un courant électrique, soit sur les modifications de hauteur que présentent les auréoles entourant les flammes, lorsque ce fil ou ces flammes sont plongés dans une atmosphère plus ou moins grisouteuse.

Ces divers appareils ne permettent donc que des comparaisons, mais ils fournissent le moyen d'arriver très rapidement

à des résultats d'une exactitude suffisante, et ils ont mérité d'être adoptés dans un grand nombre de mines.

Sans insister sur l'emploi des fils incandescents (appareil Liveing) dont les indications sont difficilement comparables, nous attirerons particulièrement l'attention sur la méthode des auréoles, rendue surtout pratique et sensible dans la lampe de Chesneau (1). C'est une lampe de mineur sensiblement modifiée, brûlant de l'alcool, dont la flamme est rendue verdâtre à l'aide d'un peu de chlorure cuivrique. Cette flamme se compose : 1° d'une partie centrale verte, surtout sur les bords; 2° d'une auréole bleu verdâtre; 3° d'une lueur pâle constituant la partie supérieure.

La lampe est d'abord réglée dans l'air pur, de façon à fixer exactement le sommet de l'auréole; si on l'introduit ensuite dans des mélanges d'air et de formène de plus en plus riches en carbure, il est facile d'observer que la lueur, l'auréole et même la flamme propre de l'alcool grandissent en même temps que s'accroît la proportion de grisou, et que, pour une teneur donnée en gaz inflammable, l'auréole possède une hauteur bien déterminée, que l'on peut repérer à l'aide d'une échelle graduée fixée sur la lampe.

La sensibilité de cet appareil est véritablement remarquable; elle permet une approximation d'un millième sur les teneurs en grisou inférieures à 2,5 pour 100. Son emploi s'est rapidement étendu dans les bassins houillers français, où il a déjà pu rendre de réels services aux exploitants des mines grisouteuses à cause de sa commodité, de sa simplicité, de la netteté de ses indications et de la sécurité qu'il présente.

(1) *Annales des Mines*, août 1892, p. 203.

TABLEAU DES POIDS SPÉCIFIQUES DES GAZ

Lorsque l'on connaît la composition centésimale en volumes d'un mélange gazeux, il est facile de calculer le poids des divers éléments qui le composent. Il suffit, en effet, de multiplier la teneur en volume de chacun des gaz par le poids du litre de ce gaz, tel qu'il est donné dans la table suivante :

NATURE DES GAZ.	POIDS de 1 litre de gaz en grammes.
Acétylène C^2H^2	1,165
Anhydride azoteux. Az^2O^3	3,400
Acide bromhydrique HBr	3,630
Anhydride carbonique CO^2	1,970
— chloreux Cl^2O^3	5,330
Acide chlorhydrique HCl	1,635
— cyanhydrique HCAz	1,210
Anhydride hypochloreux Cl^2O	3,850
Acide fluorhydrique HFl	0,896
— iodhydrique HI	5,730
— sélénhydrique H^2Se	3,630
— sulfhydrique H^2S	1,523
Anhydride sulfureux SO^2	2,865
Air atmosphérique	1,293
Ammoniaque AzH^3	0,762
Azote Az^2	1,256
Butylène C^4H^8	2,508
Benzène C^6H^6	3,486
Chlore Cl^2	3,180
Chlorure de bore Bo^2Cl^3	5,260
Cyanogène $(CAz)^2$	2,330
Eau H^2O	0,805
Éthane C^2H^6	1,245
Éthylène C^2H^4	1,253
Éthylène chloré C^2H^3Cl	2,799
Fluorure de bore BFl^3	3,050
— de phosphore PFl^5	5,640
— de silicium $SiFl^4$	4,660

NATURE DES GAZ (*Suite*).	POIDS de 1 litre de gaz en grammes.
Hydrogène H^2	0,0896
Hydrogène antimonié H^3Sb	5,604
— arsénié H^3As	3,490
— phosphoré H^3P	1,521
— silicié H^4Si	1,430
Méthane CH^4	0,715
Méthylamine CH^5Az	1,388
Oxyde azoteux Az^2O	1,971
— azotique AzO	1,343
— de carbone CO	1,251
— perazotique AzO^2	2,058
Oxygène O^2	1,430
Oxysulfure de carbone COS	2,684
Propylène C^3H^6	1,878
Sulfure de carbone CS^2	3,402

Soit à transformer, par exemple, la composition volumétrique suivante en composition pondérale :

Anhydride carbonique	12,2
Oxygène	8,1
Azote	79,7

On obtiendra sans difficulté :

$$CO^2 = 12,2 \times 1,971 = 24,04 = 17,72 \text{ p. } 100.$$
$$O^2 = 8,1 \times 1,43 = 11,58 = 8,52 \text{ — }$$
$$Az^2 = 79,7 \times 1,256 = 100,10 = 73,76 \text{ — }$$
$$135,72 \quad 100,00 \text{ p. } 100.$$

TABLE DES MATIÈRES

DEUXIÈME PARTIE

TABLE ALPHABÉTIQUE

APPAREILS DIVERS

ÉLÉMENTS ET COMPOSÉS CHIMIQUES

A

B

C

D

E

F

G

H

I

L

M

N

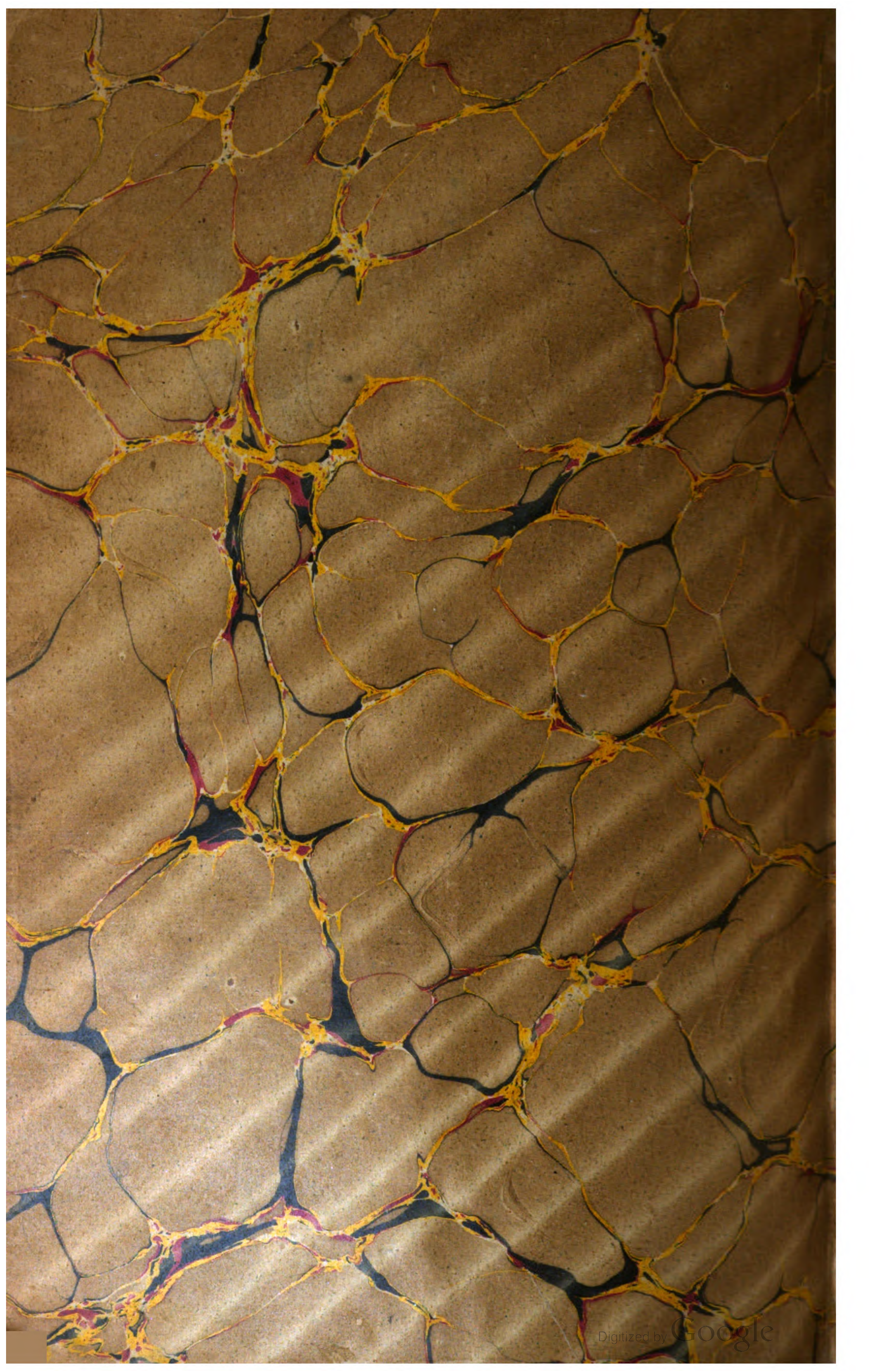
O

P

R

S

IMPRIMERIE E. FLAMMARION, 26, RUE RACINE, PARIS.




UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 06958 5878
MICHIGAN
Digitized by Google

